

ÜBER SYNTHETISCHE UND MECHANISTISCHE ASPEKTE
1-SUBSTITUIERTER QUADRICYCLANE

Otto Baumgärtel

1902



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549008_0023

ÜBER SYNTHETISCHE UND MECHANISTISCHE ASPEKTE
1-SUBSTITUIERTER QUADRICYCLANE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Otto Baumgärtel
aus München

1982



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1982



Christoph & Michael
HOFBAUER
drucken + binden
Adalbertstrasse 18
8000 München 40

Meinen lieben Eltern

So wir nun zu dem Allerbesten nit kummen mögen,
soll wir nun gar von unser Lernung lassen?
Den viehischen Gedanken nehm wir nit an.

Aus Albrecht Dürers Schrift
"von menschlicher Proportion"
1528

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen November 1978 und Dezember 1981.

Meinem verehrten Lehrer danke ich ganz herzlich. Er hat meine experimentelle Tätigkeit durch viele Anregungen und Ratschläge gefördert und durch die Diskussion von Schwierigkeiten und ungeklärten Fragen stets bereitwillig unterstützt.

Herrn Professor Dr. M. van Meerssche und seiner Gruppe schulde ich Dank für die Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Professor Dr. R. Gleiter und seinem Arbeitskreis verdanke ich einige Photoelektronenspektren.

Die Damen und Herren des Physikalischen und des Mikroanalytischen Labors, besonders Herr H. Huber und Herr H. Schulz, haben stets rasch und zuverlässig Spektren angefertigt und Analysen ausgeführt und so entscheidend beigetragen zu dieser Arbeit. Für die Aufnahme von Massenspektren danke ich Herrn R. Seidl, für ^{13}C -NMR-Spektren Herrn S. Kundu.

Im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums wirkten am experimentellen Programm mit: Fräulein Elisabeth Schlögl, Fräulein Sabine von Norman, Herr Gunther Mair, Herr Jochen Möller, Fräulein Katharina Weyh, Herr Daniel Liebisch, Herr Franz Grüger, Herr Henrik Dieks und Herr Anton Schöffner. Ihnen allen und nicht zuletzt auch meinen Freunden und Kollegen im Institut sei herzlich gedankt für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Zusammenarbeit.

Inhalt

I.	Einleitung und Problemstellung	1
	1. Einleitung	1
	2. Problemstellung	3
II.	Die Umsetzung von Quadricyclan und Norbornadien mit metallorganischen Basen	4
	1. Allgemeines	4
	2. Die Metallierung von Quadricyclan	8
	2.1. Quadricyclan und BuLi/TMEDA	9
	2.2. Quadricyclan und BuLi/K-O- <u>t</u> -Bu	12
	2.3. Doppelmetallierung von Quadricyclan	14
	2.4. Die Metallierung von 1-Methylquadricyclan	17
	3. Norbornadien und Alkylolithium-Verbindungen	19
III.	Die Umsetzung von 1-Quadricyclyllithium mit Aldehyden und Ketonen	21
IV.	Die Umsetzung von 1-Quadricyclyllithium mit Elektrophilen	22
	1. 1-Chlorquadricyclan	23
	2. Weitere elektrophile Funktionalisierungen von Quadricyclan	24
V.	Nukleophile Substitutionen an 1-Chlorquadricyclan	27
	1. Austauschreaktionen mit Alkyl- und Aryllithium-Verbindungen	27
	2. Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptylquadricyclan	28
	3. Bi-1,1'-quadricyclyl	30
	4. 1-Chlorquadricyclan und Heteronukleophile	33
VI.	1-Quadricyclyllithium als Synthon für 2-substituierte Norbornadiene	35
	1. Katalysierte Quadricyclan-Umlagerungen	39
	2. Versuche zur thermischen und katalysierten Umlagerung des Quadricyclan-Gerüsts	41

	3. Durch Umlagerung dargestellte Norbornadiene	43
	4. 4-Nitrophenylazid-Addukte an die Norbornadiene	45
VII.	Strukturzuordnung und spektroskopische Daten der Quadricyclane und Norbornadiene	47
VIII.	Der Mechanismus der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan	51
	1. Das intermediäre Auftreten einer Zwischenstufe	53
	2. 1-Chlorquadricyclan und BuLi	54
IX.	Optisch aktives 1-Chlorquadricyclan als mechanistische Sonde	61
	1. Synthese der Ausgangskemikalien	65
	1.1. Racemisches Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on	65
	1.2. Optisch aktives Norborn-2-en-5-on	66
	1.2.1. Literaturergebnisse	66
	1.2.2. Synthese von optisch aktivem Norborn-2-en-5-on	68
	1.3. Chlorierung des Norborn-2-en-5-ons	69
	1.3.1. Der Erhalt der optischen Aktivität bei der Chlorierung	71
	1.3.2. Durchführung der Umsetzung	73
	1.4. Optisch aktives 2-Chlornorbornadien	74
	1.5. Die Bestrahlung von 2-Chlornorbornadien	75
	2. Die nukleophile Substitution an optisch aktivem 1-Chlorquadricyclan	75
	3. 1,7-Dehydroquadricyclan	77
X.	Cycloadditionen des 1,7-Dehydroquadricyclans	79
	1. 1,7-Dehydroquadricyclan und Anthracen	82
	2. 1,7-Dehydroquadricyclan und substituierte Anthracene	86
	3. 1,7-Dehydroquadricyclan und 2,5-Dimethylfuran	87
	3.1. Ergebnisse der Umsetzung	88
	3.2. Diskussion des stereospezifischen Verlaufs	90

	4. 1,7-Dehydroquadricyclan und Furan	92
	5. 1,7-Dehydroquadricyclan und 1,4-Diphenyl- 2,3-benzofuran	94
	6. 1,7-Dehydroquadricyclan und 1,2,3-Trime- thylisoindol	95
	7. Kleinringpropellane: Literaturergebnisse	96
XI.	Zur Chemie der Addukte des 1,7-Dehydroquadri- cyclans	99
	1. Versuche zur thermischen, katalysierten und photochemischen Ringöffnung	99
	2. Das Anthracen-Addukt und Thiophenol	101
	3. Cycloadditionen der Propellane	103
	3.1. Cycloadditionen des Quadricyclans	103
	3.2. Cycloadditionen des Trimethylisoindol- Addukts	105
	3.3. Diskussion der Ergebnisse	109
XII.	Verschiedenes	
	1. Konkurrenzversuche zum Nachweis des 1,7-Dehydroquadricyclans	110
	2. Versuche zur Erzeugung von 1,7-Dehydro- quadricyclan mit K-O- <u>t</u> -Bu	111
	3. 2-Chlornorbornadien und starke, nicht nu- kleophile Basen	112
	3.1. Ergebnisse	112
	3.2. Diskussion der Resultate	114
	4. Reduktionen von Quadricyclan mit Lithium	115
	Experimenteller Teil	117
I.	Allgemeines	117
	1. Physikalische Geräte	117
	2. Lösungsmittel	117
	3. Allgemeine Arbeitsweisen	117
	4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien	118
II.	Synthese wichtiger Ausgangsverbindungen	118

	1. Quadricyclan	118
	2. Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium	119
	3. Allgemeine Vorschrift: LDA und LTMP	120
III.	Metallierungen am Quadricyclan	120
	1. 1-Quadricyclyllithium	120
	2. Isolierung von 1-Quadricyclyllithium	121
	3. [1-D]-Quadricyclan	121
	4. Dimetallierung von Quadricyclan	122
	4.1. [D ₂]-Quadricyclan	122
	4.2. 1,6-Dimethylquadricyclan	123
	4.3. 2,5-Dimethylnorbornadien	123
	5. Quadricyclan und Überschuß <u>t</u> -Butyllithium/ TMEDA oder BuLi/K-O- <u>t</u> -Bu	124
	6. Metallierung des 1-Methylquadricyclans	124
IV.	Norbornadien und lithiumorganische Verbindungen	125
	1. Norbornadien und BuLi/TMEDA	125
	2. Norbornadien und 1-Quadricyclyllithium	127
	3. Norbornadien und Lithiumamide	128
V.	1-Quadricyclyllithium und Carbonylverbindungen	129
	1. Allgemeine Vorschrift	129
	2. Quadricyclyl-methylcarbinol	129
	3. Quadricyclyl-dimethylcarbinol	130
	4. Quadricyclyl-methyl-phenylcarbinol	130
	5. Quadricyclyl-diphenylcarbinol	131
VI.	Elektrophile Funktionalisierungen von 1-Quadricyclyllithium	132
	1. 1-Chlorquadricyclan	132
	2. 1-Methylquadricyclan	133
	3. 1-Bromquadricyclan	135
	4. 1-Methylthio-quadricyclan	135
	5. 1-Trimethylsilylquadricyclan	136
	6. Quadricyclan-1-carbonsäure-1-methylester	137

VII.	Nukleophile Austauschreaktionen an 1-Chlor-quadricyclan	138
	1. 1-Methylquadricyclan	138
	2. 1- <u>n</u> -Butylquadricyclan	138
	3. 1- <u>s</u> -Butylquadricyclan	139
	4. 1- <u>t</u> -Butylquadricyclan	140
	5. 1-Phenylquadricyclan	140
	6. 1-(1'-Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptyl)quadricyclan	141
	7. Bi-1,1'-quadricyclyl	143
	8. 1-Ethylthioquadricyclan	143
	9. 1-Aziridinoquadricyclan	144
	10. Norbornenon über 1-Dimethylaminoquadricyclan	144
	11. 1-Tetramethylpiperidino-quadricyclan	146
VIII.	Thermische und katalysierte Umlagerungen der Quadricyclane	146
	1. Thermische Umlagerungen	146
	2. Versuche zur Katalysatoraktivität	146
	3. Umlagerungen mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium	147
IX.	2-substituierte Norbornadiene	147
	1. 2-Nortricyclylnorbornadien	147
	2. Norbornadienyl-methylcarbinol	148
	3. Norbornadienyl-dimethylcarbinol	149
	4. Norbornadienyl-methyl-phenylcarbinol	149
	5. Norbornadienyl-diphenylcarbinol	150
	6. 2-Chlornorbornadien	151
	7. 2-Bromnorbornadien	151
	8. 2-Methylthio-norbornadien	152
	9. 2-Ethylthio-norbornadien	152
	10. 2-Trimethylsilylnorbornadien	153
	11. Norbornadien-2-carbonsäure-methylester	153
	12. 2-Methylnorbornadien	153
	13. 2- <u>n</u> -Butylnorbornadien	154
	14. 2- <u>s</u> -Butylnorbornadien	154

15.	2- <u>t</u> -Butylnorbornadien	155
16.	2-Phenylnorbornadien	155
17.	2-Aziridinonorbornadien	156
18.	2-(1'-Tetramethylpiperidino)norbornadien	156
19.	2-(1'-Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptyl)norbornadien	157
20.	Bi-2,2'-norbornadienyl	158
	a) aus 1-Quadricyclyllithium und 1-Chlorquadricyclan	158
	b) durch oxidative Kupplung von 1-Quadricyclyllithium	159
X.	4-Nitrophenylazid-Addukte an 2-substituierte Norbornadiene	160
	Allgemeine Vorschrift	160
	1. Reaktion mit 2-Nortricyclylnorbornadien	160
	2. Reaktion mit 2-Chlornorbornadien	160
	3. Reaktion mit 2-Bromnorbornadien	161
	4. Reaktion mit 2-Methylnorbornadien	161
	5. Reaktion mit 2-Trimethylsilylnorbornadien	162
	6. Reaktion mit Norbornadien-2-carbonsäuremethylester	162
	7. Reaktion mit 2- <u>n</u> -Butylnorbornadien	162
	8. Reaktion mit 2-Phenylnorbornadien	163
	9. Reaktion mit 2-(1'-Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptyl)norbornadien	163
	10. Reaktion mit 2-Aziridinonorbornadien	163
XI.	Sicherstellung einer Zwischenstufe bei der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan	164
	1. 1-Ethylthio-quadricyclan	164
	2. Kontrollversuch ohne Hilfsbase	164
XII.	Zur Struktur der Zwischenstufen bei der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan	165
	1. 1- <u>n</u> -Butyl-7-methylquadricyclan und 1- <u>n</u> -Butyl-5-methylquadricyclan	165
	2. Analyse des Gemisches: 2- <u>n</u> -Butyl-6-methyl- und 2- <u>n</u> -Butyl-3-methylnorbornadien	165

3.	2- <u>n</u> -Butyl-5-methylnorbornadien über 1- <u>n</u> -Butyl-6-methylquadricyclan	166
4.	[5-D]- und [7-D]-1- <u>n</u> -Butylquadricyclan	167
XIII.	Optisch aktives 1-Chlorquadricyclan	168
1.	Norborn-2-en-5-on (Racemat)	168
2.	(-)-Diisopinocampheylboran	169
3.	(+)- <u>exo</u> -Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-ol	170
4.	2- <u>exo</u> -5- <u>syn</u> -Bicyclo[2.2.1]heptandiol	171
5.	(+)-(1R)-Norborn-2-en-5-on	171
6.	(1R)-5,5-Dichlornorbornen und 1,3-Dichlornortricyclan	172
7.	(+)-(1R)-2-Chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	173
8.	(+)-1,3-Dichlornortricyclan	174
9.	(+)-(1R)-1-Chlorquadricyclan	175
10.	Norbornenon aus (+)-(1R)-1-Chlorquadricyclan	175
XIV.	Propellansynthesen	175
1.	1,7-Dehydroquadricyclan und Anthracen	175
2.	1,7-Dehydroquadricyclan und 9-Methoxyanthracen	177
3.	1,7-Dehydroquadricyclan und 2,5-Dimethylfuran	177
4.	1,7-Dehydroquadricyclan und Furan	178
5.	1,7-Dehydroquadricyclan und Diphenylisobenzofuran	180
6.	1,7-Dehydroquadricyclan und 1,2,3-Trimethylisindol	181
XV.	Zur Chemie der 1,7-Dehydroquadricyclan-Addukte	182
1.	Thermolyseversuche	182
2.	Blitzthermolysen	182
3.	Versuche zur katalysierten Ringöffnung der Addukte	183
4.	Photolyse des Anthracen-Adduktes	184
5.	Reaktion des Anthracen-Adduktes mit Thiophenol	184

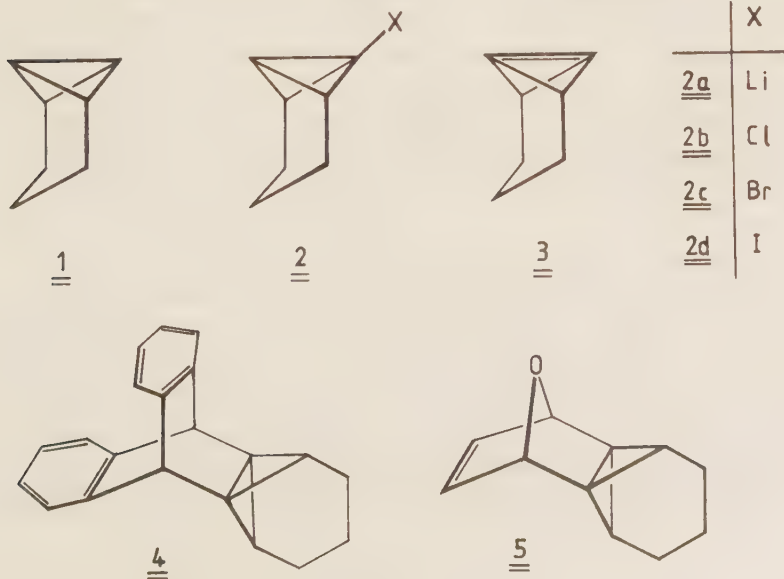
6. Reaktion des Trimethylisoindol-Adduktes mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester	185
7. Reaktion des Trimethylisoindol-Adduktes mit Azodicarbonsäure-diethylester	186
XVI. Verschiedenes	
1. Konkurrenzversuche zum Nachweis des 1,7-Dehydroquadricyclans	187
2. 1-Chlorquadricyclan und K-O- <u>t</u> -Bu	188
3. Eliminierungsversuche aus 2-Chlornorbornadien	188
3.1. 2-Chlornorbornadien und LTMP in Gegenwart von Anthracen	188
3.2. 2-Chlornorbornadien und LTMP in Gegenwart von Furan	189
4. Norbornan aus Quadricyclan	190
Anhang	191
1. PE-Spektren einiger Quadricyclane	191
2. Röntgenstrukturanalyse des Anthracen-Adduktes an 1,7-Dehydroquadricyclan	191
Zusammenfassung	199
Literaturverzeichnis	201

I. Einleitung und Problemstellung

1. Einleitung

Die Acidität der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfprotonen wurde früh erkannt und zur Funktionalisierung des Kohlenwasserstoffgerüsts in dieser Position genutzt ¹⁻³. Bemerkenswerte Erfolge wurden am Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1) erzielt ⁴. G.Szeimies und Mitarbeiter konnten über das 1-Lithio-Derivat 2a unter anderem 1-Halogentrichylo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (2b-d) darstellen.

Beim Einwirken starker Basen auf diese Verbindungen entsteht Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (3) als reaktive, kurzlebige Zwischenstufe, die in rascher Reaktion Nukleophile aufnimmt ⁵⁻⁸. Sie liefert mit 1,3-Dienen Diels-Alder-Addukte, von denen ich beispielhaft das [4.1.1]Propellan 4 und das Oxa-[3.1.1]propellan 5 nenne ⁹⁻¹³. Das Auftreten von 3 als "freier" Zwischenstufe ist durch Konkurrenzversuche gesichert ¹³.



Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene lassen sich auch aus anderen am Brückenkopf halogensubstituierten Bicyclo[1.1.0]butanen erzeugen. Entsprechende Befunde liegen für die Modelle 6, 7 und 8 vor ^{12,14,15}. Der Stammkörper 9 wurde bislang nur theoretisch behandelt ^{16,17}.



6



7



8



9

Die Literatur kennt Metallierungsversuche am Bicyclo[2.1.0]pentan (10), die eine ähnliche Chemie an diesem homologen Grundkörper wenig aussichtsreich erscheinen lassen. Bei der Behandlung von 10 mit *n*-Pentylmagnesium werden beide Brückenkopfpositionen und die Dreiringmethylengruppe annähernd gleich rasch deprotoniert ¹⁸. Die Metallierung des Kohlenwasserstoffs und die anschließende Funktionalisierung mit einem Chlorierungsmittel wird kaum selektiv 1-Chlorbicyclo[2.1.0]pentan liefern, aus dem sich vielleicht Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en (11) erzeugen läßt.

Das am einfachsten zugängliche Bicyclo[2.1.0]pentan ist Quadracyclan (Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (12)). Es entsteht bekanntlich beim Belichten von Norbornadien ¹⁹, während für 10 eine Mehrstufensynthese aufgewendet werden muß ²⁰. Die ¹³C(1)-H-Kopplung im Quadracyclan ²¹, die wir zu 183 Hz bestimmten, weist auf die erhöhte Acidität der Vierring-Wasserstoffe hin. Sie beträgt im Hausan 10 176 Hz für die 1- und etwa 160 Hz für die 5-Position ²². Dabei erreicht sie allerdings

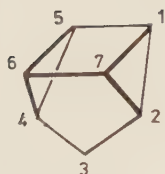
nicht die Werte wie an den Brückenköpfen der Bicyclo[1.1.0]-butane: An diesem Grundkörper wurden 205 Hz ²³, am Tricyclus 1 immerhin 200 Hz gemessen ²⁴.



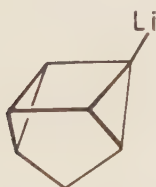
10



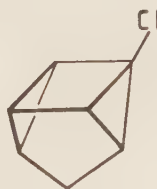
11



12



13



14



15



16



17

2. Problemstellung

Metallierungsstudien am Quadricyclan 12 schienen uns aus mehreren Gründen reizvoll. Synthesen über die Lithiumverbindung 13 sollten sonst schwer zugängliche 1-substituierte Quad-

tricyclane liefern. Auch die thermische oder katalytische Isomerisierung zu 2-substituierten Norbornadienen, die nur in geringer Auswahl bekannt waren, verdiente Beachtung.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Austauschreaktionen des 1-Chlorquadricyclans 14 mit Nukleophilen zu studieren. Unabhängig von der synthetischen Bedeutung schießen mechanistische Untersuchungen im Hinblick auf die vielleicht intermediär auftretenden Bicyclo[2.1.0]penten-Derivate 15, 16 oder 17 lohnend. In Anbetracht der erfolgreichen Versuche an Bicyclo[1.1.0]butanen war besonders der Existenznachweis des homologen Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-ens 15 ein erstrebenswertes Ziel. Die Erzeugung dieser Spezies in Gegenwart von 1,3-Dienen sollte Diels-Alder-Addukte liefern, die als [n.2.1]-Propellane Aufmerksamkeit verdienen.

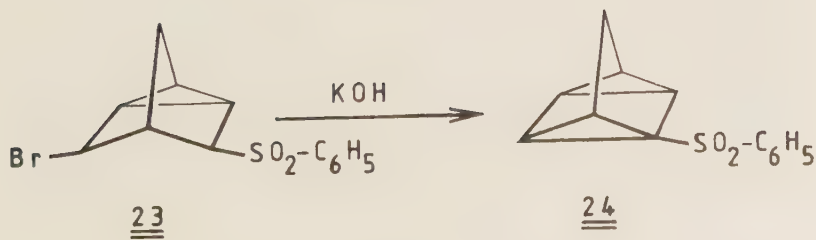
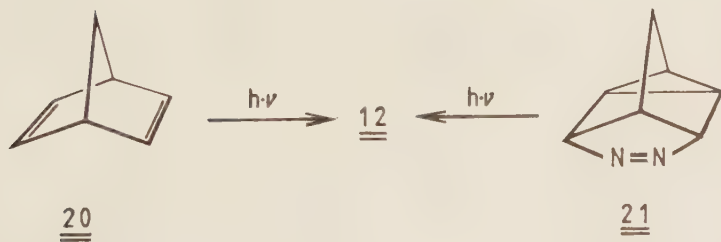
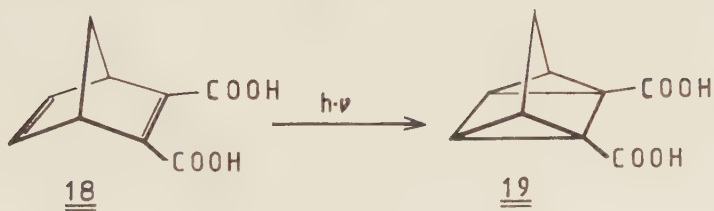
II. Die Umsetzung von Quadricyclan und Norbornadien mit metallorganischen Basen

1. Allgemeines

Cristol und Snell erzeugten 1954 durch Bestrahlen der Norbornadien-2,3-dicarbonsäure 18 das erste Quadricyclan-Derivat 19. Durch Veresterung mit Diazomethan gelangten sie zum Quadricyclan-1,5-dicarbonsäuredimethylester ^{25,26}. Sie schlugen für das Ringsystem den Namen "quadricyclene" vor, den die meisten Autoren stillschweigend in "quadricyclane" abänderten ²⁷⁻³². Auch wir folgen dieser Praxis, um den formal gesättigten Charakter der Verbindung anzudeuten.

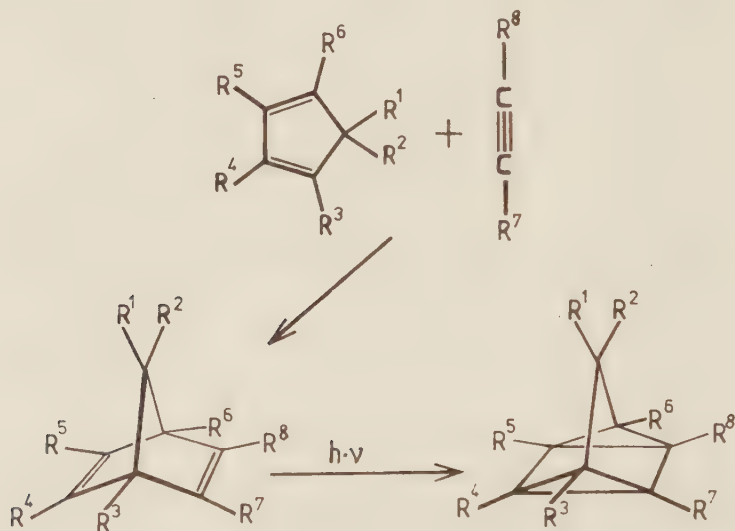
Der Grundkörper 12 ist durch Photolyse des Norbornadiens 20 ^{33,34} oder der Verbindung 21 zugänglich, die beim Belichten Stickstoff verliert ³⁵. Klassische Synthesen, die vom Nortricyclan 22 ausgingen, waren gescheitert ³⁶⁻³⁸. Lediglich Phenyl-1-quadricyclylsulfon 24 wurde aus einem Nortricyclan-Deri-

vat 23 erzeugt ³⁹.

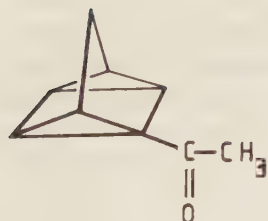
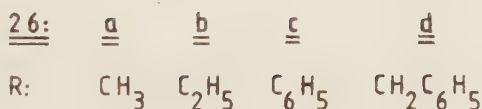
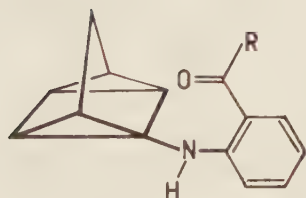
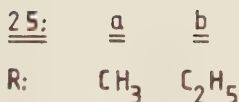


Die bekannten Quadricyclane beschränken sich auf wenige Grundtypen, da Norbornadiene am besten aus Cyclopentadienen und akzeptorsubstituierten Alkinen durch Cycloadditionen gebildet werden. Schema 1 zeigt die übliche Reaktionsfolge bei der Synthese von Quadricyclanen.

Schema 1:



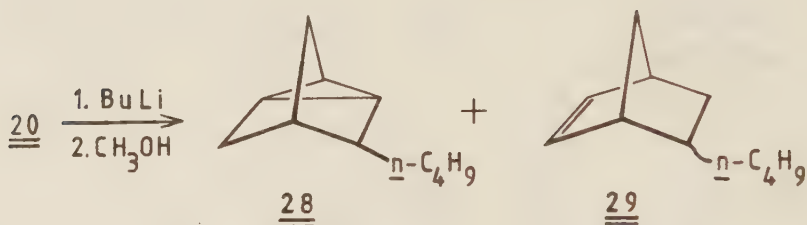
Neben Beispielen mit mehreren Substituenten, von denen besonders vom Penta- und Hexachlorcyclopentadien abgeleitete Derivate genannt werden müssen, sind vor allem in 3-Stellung disubstituierte Quadricyclane bekannt. An 1-substituierten Verbindungen wurden außer dem Phenylsulfon 24 die Quadricyclan-1-carbonsäureester 25⁴⁰⁻⁴³, die 1-Aminoquadricyclane 26⁴⁴ und 1-Acetylquadricyclan 27⁴² beschrieben. Funktionalisierungen an Quadricyclanen wurden kaum durchgeführt⁴⁵.



27

Weitere 1-substituierte Vertreter lassen sich im Prinzip aus den entsprechenden Norbornadienen gewinnen, die allerdings nur in beschränkter Auswahl zur Verfügung stehen. Auch hier kann der Grundkörper nicht in 2-Position funktionalisiert werden; die Metallierung, die sich anbietet, liefert nur geringe Erfolge. Seit mehr als zwanzig Jahren ist bekannt, daß 20 mit metallorganischen Basen hauptsächlich Additionsreaktionen eingeht. Wittig und Hahn isolierten bei der Umsetzung von 20 mit n-Butyllithium (BuLi) in Ether nach der Methanolyse 28 und 29 in 30- bzw. 3-proz. Ausbeute ⁴⁶. 5-n-Butylnorborn-2-en (29) läßt sich durch Permanganat-Oxidation aus dem Gemisch entfer-

nen und ist alternativ aus Cyclopentadien und n-Hex-1-en zugänglich ⁴⁷.



Daneben findet in geringem Ausmaß Metallierung in der 2-Position von 20 statt ⁴⁸. Streitwieser und Caldwell erhielten mit BuLi nach Aufarbeitung mit D₂O zu 11 % [2-D]Norbornadien ⁴⁹. Maskornick nutzte diese Tatsache zur Synthese von 2-Methylnorbornadien in allerdings nicht angegebener Ausbeute ⁵⁰. Auch über Umsetzungen von 20 mit Phenyllithium, i-Propyllithium und t-Butyllithium wurde berichtet; hier entstehen neben den Norbornenen und Nortricyclanen auch 7-substituierte Systeme und Norbornadien-Dimere ^{48,51}. Norbornadien addiert auch Grignard-Verbindungen ^{52,53}.

2. Die Metallierung von Quadricyclan (12)

Klump und Mitarbeiter berichteten 1979, daß Quadricyclan (12) nicht metalliert werden kann ⁴⁵. Die ¹³C-¹H-Kopplungskonstante zeigt aber für die Vierringprotonen einen recht hohen Wert. Tab. 1 gibt die neu bestimmten Konstanten von 12 und zum Vergleich Literaturwerte von 20 wieder.

Tatsächlich werden Cyclopropane, die keine aktivierenden Gruppen tragen, selbst von reaktiven Organometall-Verbindungen nur langsam angegriffen ⁵⁴. Nortricyclan 22 wird von n-Pentylsodium erst nach stöchiometrischem Zusatz von Ka-

Tab. 1: ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten von Quadricyclan (12) und Norbornadien (20)

<u>12</u>	C-1, C-5, C-6, C-7	C-2, C-4	C-3
$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ (Hz)	183.2 178.5 a)	165.9	132.2 130 a)
<u>20</u>	C-2, C-3, C-5, C-6	C-1, C-4	C-7
$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ (Hz)	173.0 b)	144.0 b)	134.5 b)

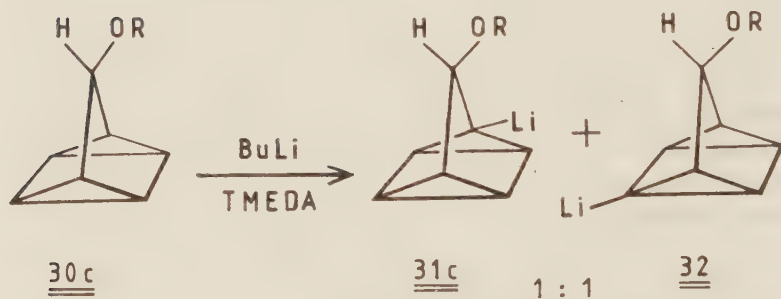
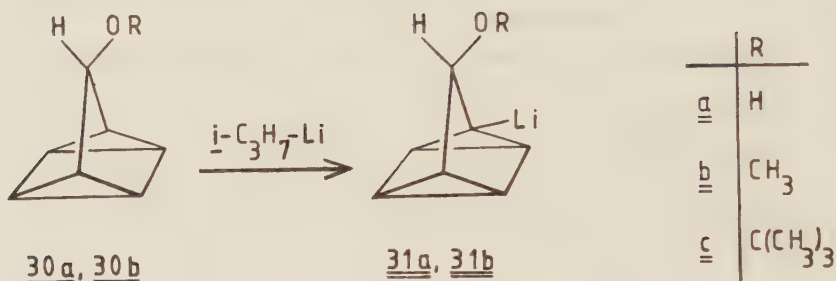
a) Lit. 55. b) Lit. 56.

lium-t-butylat (K-O-t-Bu) metalliert ^{57,58}. Das tertiäre Alkoholat tritt, ähnlich wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), als stark komplexierender Assoziatbildner für das metallorganische Reagens auf. Kationen werden so besser solvatisiert; die metallorganische Reaktivität steigt ^{58,59}. Elektronendonoren-Liganden am Substrat können eine ähnliche Rolle spielen ^{58,60-66}. Sie beeinflussen den s-Charakter der C-H-Bindung, der ein Kriterium für die Acidität der entsprechenden Position darstellt. Das entstehende Carbanion erreicht so eine günstigere Hybridisierung. Klumpp und Mitarbeiter konnten jüngst 3-Hydroxy- und 3-Methoxyquadricyclan 30 mit i-Propyllithium in 2-Stellung metallieren ⁴⁵; ähnliche Ergebnisse liegen für 3-t-Butoxyquadricyclan vor ⁶⁷ (Schema 2).

2.1. Quadricyclan und BuLi/TMEDA

Die Synthese von Quadricyclan (12) durch Photocyclisierung des Norbornadiens mit Acetophenon als Sensibilisator erfolgte nach einer gering modifizierten Literaturvorschrift ¹⁹. Das

Schema 2:



Material wurde nach der Belichtung durch Destillation über eine große Spaltrohrkolonne gereinigt, um Reste von 20 zu entfernen. Es erwies sich als brauchbare Alternative, das nicht ganz reine Quadricyclan mit 4-Nitrophenylazid zu versetzen. Norbornadien reagiert mit diesem 1,3-Dipol bekanntlich quantitativ; das gebildete Addukt ließ sich ohne Schwierigkeiten aus dem Reaktionsgemisch abtrennen.

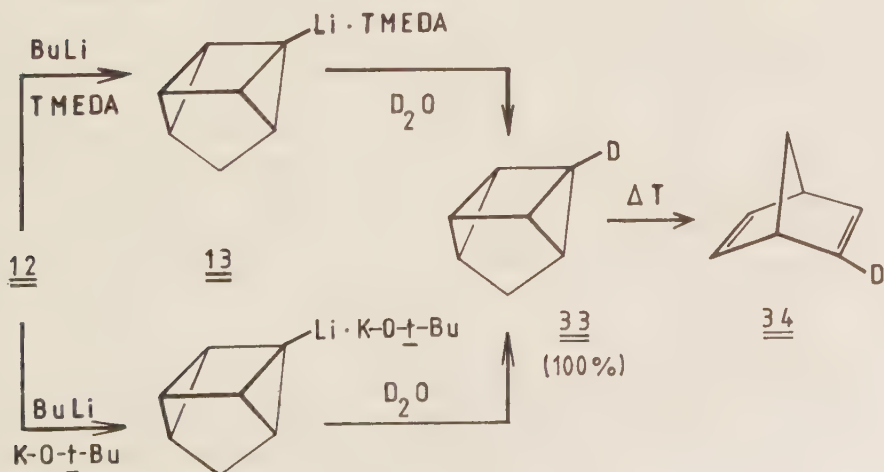
Der Grundkörper 12 reagiert nicht mit BuLi in *n*-Hexan oder Ether. Durch Behandlung mit dem BuLi-TMEDA-Komplex wird er leicht in das entsprechende Anion 13 überführt. Die besten Er-

folge wurden erzielt, wenn BuLi in *n*-Hexan zum Gemisch einer äquimolaren Menge TMEDA und eines Überschusses an 12 getropft wurde. Man benötigte bei Raumtemperatur eine Reaktionszeit von zwei Tagen, die durch Vereinigung der Komponenten bei erhöhter Temperatur auf die Hälfte verkürzt werden konnte. Der TMEDA-Komplex von 13 blieb zum Teil gelöst, zum Teil fiel er als heller Niederschlag aus.

Besonders bei Temperaturen über 45 °C beobachtete man eine dunkle Verfärbung der Suspension. Vermutlich tritt langsame Zersetzung ein: der dimere Phenyllithium-TMEDA-Komplex, dessen Röntgenstruktur bekannt ist, verändert sich irreversibel schon ab 35 °C unter Rotfärbung ⁶⁸. Bei längeren Reaktionszeiten wird auch TMEDA von BuLi/TMEDA angegriffen ⁶⁹.

Der TMEDA-Komplex von 13 entsteht praktisch quantitativ, wie Deuterierungsversuche bei äquimolaren Mengen an 12, BuLi und TMEDA zeigten (Schema 3).

Schema 3:



Die Bestimmung des Deuteriumgehalts von 33 erfolgte dabei nach der Thermolyse zu [2-D]Norbornadien 34 durch Integration der Olefinbanden im ^1H -NMR-Spektrum. Die Addition metallorganischer Verbindungen an 12, etwa von BuLi zu den Produkten 28 und 29, wurde in keinem Fall beobachtet.

Der TMEDA-Komplex von 13 ist isolierbar und so spektroskopischen Untersuchungen zugänglich. Die Integration des ^1H -NMR-Spektrums zeigt, daß TMEDA und 13 im Verhältnis von 1:1 koordiniert sind. Die Struktur ergibt sich auch aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1), das neben den Signalen von TMEDA und den nach tiefem Feld verschobenen Dubletts deutlich abgesetzt bei $\delta = 33.9$ ppm das Triplet der Methylengruppe zeigt. Für C-1, an das Lithium gebunden ist, darf man ein breites, stark aufgespaltenes Signal erwarten, wie es im Spektrum von 13 im Bereich von $\delta = 17$ ppm erscheint. Die Aufspaltung beruht auf der Kopplung mit ^7Li , das einen Kernspin von 3/2 besitzt und im natürlichen Isotopengemisch zu 92.7 % enthalten ist. Bei einer deutlicheren Separation des Signals von C-1 im ^{13}C -NMR-Spektrum wären anhand der Linienzahl vielleicht Aussagen darüber möglich, ob 13 monomer oder in Form größerer Aggregate vorliegt. Im Falle von t-Butyllithium zeigen 13 Linien eine tetramere Struktur in Benzol an ⁷⁰.

Die Einführung von Lithium an Stelle eines Wasserstoffatoms sollte an sich einen Hochfeldshift hervorrufen, der an einem tertiären Zentrum wie in t-Butyllithium etwa 10 ppm betragen kann ⁷⁰. Allerdings kann dieser Effekt bei einer nur geringen Änderung der Hybridisierung am Anionkohlenstoff leicht überkompensiert werden. Abb. 2 zeigt zum Vergleich das ^{13}C -NMR-Spektrum von Quadricyclan (12).

2.2. Quadricyclan und BuLi/K-O-t-Bu

Die Metallierung von Kohlenwasserstoffen mit einer Mischung von BuLi und K-O-t-Bu in n-Hexan verläuft oft schnell-

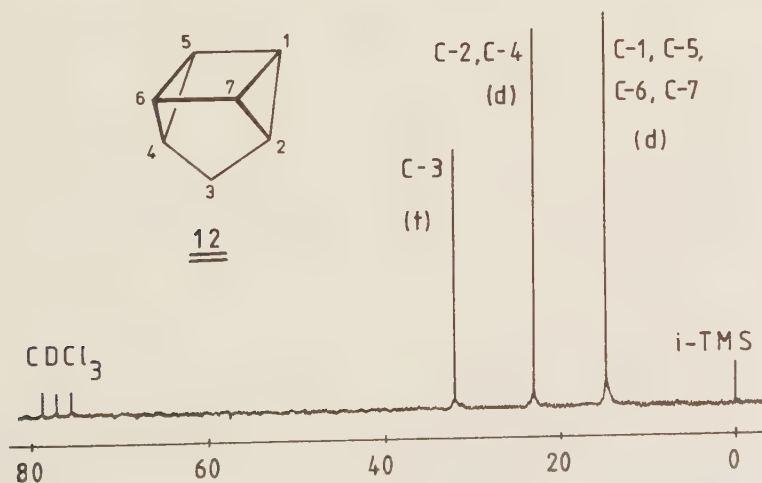
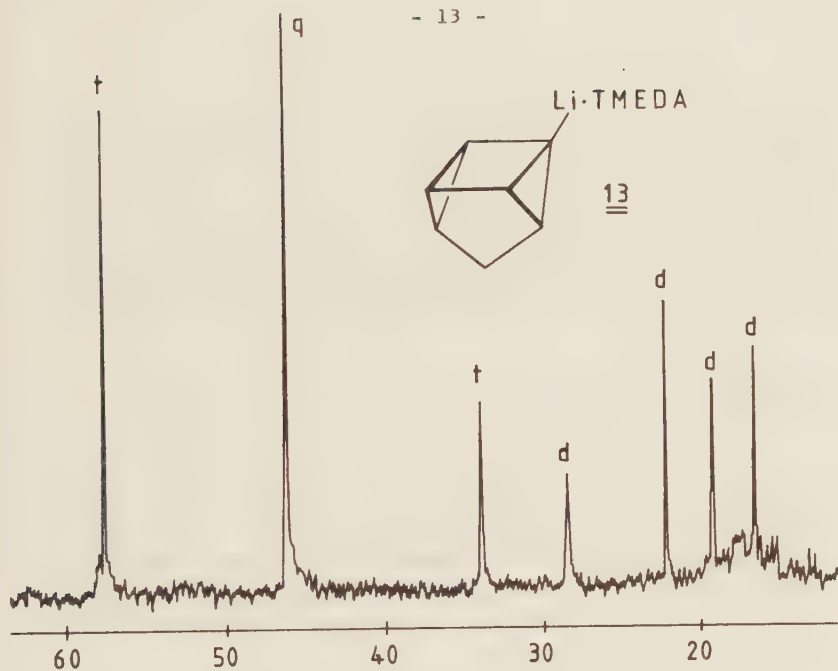


Abb. 1 (oben): ^{13}C -Kernresonanzspektrum von 1-Quadricyclyl-lithium (13) in C_6D_6 , δ -Skala (ppm).

Abb. 2 (unten): ^{13}C -Kernresonanzspektrum von Quadricyclan (12) in CDCl_3 , δ -Skala (ppm).

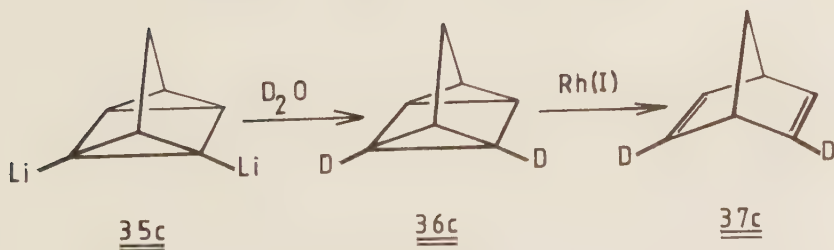
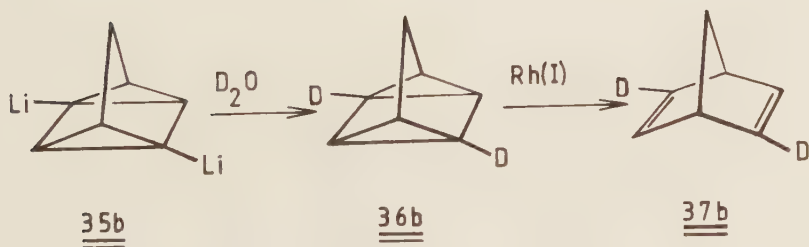
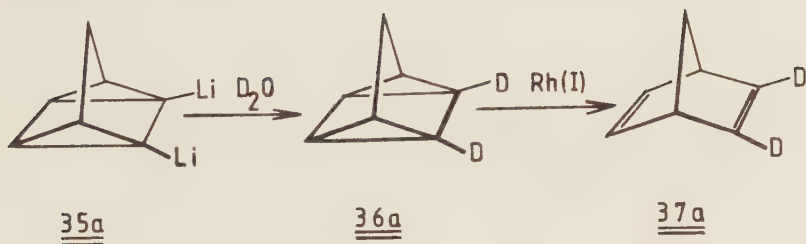
ler und in besserer Ausbeute als mit dem BuLi-TMEDA-Komplex ⁵⁸. Auch beim Quadricyclan kann BuLi/K-O-t-Bu als Metallierungsmittel eingesetzt werden (Schema 3, S. 11). Die Deuterierung gelingt quantitativ; die Umsetzung des Anions 13 mit Elektrophilen liefert teils bessere, teils schlechtere Ausbeuten als bei der Verwendung von BuLi/TMEDA (Abschnitt IV).

2.3. Doppelmetallierung von Quadricyclan

Bei der Umsetzung von 12 mit dem zehnfachen Überschuß des BuLi-TMEDA-Komplexes und Aufarbeitung mit D₂O nach 24 Stunden entstand fast quantitativ am Vierring zweifach deuteriertes Material 36a und/oder 36b und/oder 36c. Dieses Ergebnis wird gestützt durch das Massenspektrum und durch das integrierte ¹H-NMR-Spektrum des nach Rhodium(I)-katalysierter Umlagerung entstandenen bis-deuterierten Norbornadiens oder Norbornadien-gemisches 37a-c (Schema 4).

Für die dimetallierte Vorstufe kann nur bedingt zwischen den Möglichkeiten 35a, 35b und 35c unterschieden werden. Das Massenspektrum legt das zumindest Überwiegende Entstehen von 35b nahe. Das einer Cyclopentadien-Einheit entsprechende Fragment 38 liefert Anhaltspunkte, das aus Quadricyclan durch Brechen der Bindungen zwischen C-1 und C-2, C-1 und C-7, C-5 und C-4 sowie C-5 und C-6 entsteht (Schema 5). Im Massenspektrum von 12 treten die Peaks bei 66 und 65 in gleicher Intensität auf (Verhältnis 1:1). Die Peaks bei 67, 66 und 65 im monodeuterierten Molekül 33 zeigen das erwartete Verhältnis von 1:2:1. Bei einer Probe des zweifach deuterierten Materials 36 betrug das Verhältnis für die Massenzahlen 67, 66 und 65 etwa 1:1.10:0.12. Das ¹H-NMR-Spektrum des umgelagerten Produktgemisches 37 bestätigte, daß 36 zu etwa 90 % und 33 zu etwa 10 % vorlag. 36a sollte Peaks bei 68/67 und 66/65 liefern und scheidet deshalb aus.

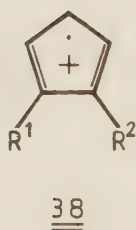
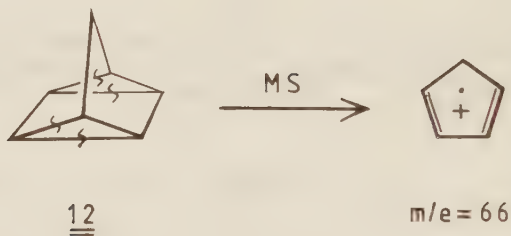
Schema 4:



So kann die dimetallierte Vorstufe 35a ausgeschlossen werden. Die ebenfalls vicinale Dimetallierung in 35c wird gegenüber der 1,6-Dimetallierung in 35b ähnlich benachteiligt sein. Die beiden negativen Ladungen nehmen dort die Stellung mit dem größtmöglichen Abstand ein. Allerdings soll-

ten 36b und 36c das jeweils gleiche Verhältnis der Fragmente 38 ergeben.

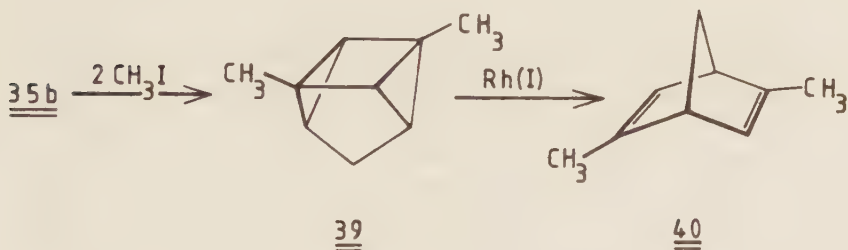
Schema 5:



	R^1	R^2	m/e
<u>38a</u>	H	H	66
<u>38b</u>	D	H	67
<u>38c</u>	D	D	68

Die Umsetzung des Dianions 35 mit Methylbromid oder Methyljodid verlief selbst bei -78°C äußerst heftig. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich im Massenspektrum eine dimethylierte Spezies nachweisen ($m/e = 120$ (M^+)), die nach Umlagerung zum Norbornadien durch Destillation und präparative Gaschromatographie rein erhalten werden konnte. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte jeweils hochfeldverschobene Signale zweier Olefin- und zweier Brückenkopfprotonen und entsprach so der aus 35b über 39 gebildeten Verbindung 40. Die Ausbeute an Dimethylquadracyclan betrug aber stets nur etwa 20 %; daneben wurde meist noch etwas 1-Methylquadracyclan gefunden. Für die 35a und 35c

entsprechenden Dimethylnorbornadiene ergaben sich keine Anhaltspunkte.



Die Umsetzung von 12 mit einem Überschuß an BuLi/K-O-t-Bu oder $\text{t-Butyllithium/TMEDA}$ lieferte nach der Aufarbeitung mit D_2O nur einfach deuteriertes Produkt 33. Das zweite Ergebnis entspricht den Beobachtungen von Hartmann und Schlosser, nach denen die Basizität von t-Butyllithium durch ein komplexieren des Amin nicht oder nur geringfügig gesteigert werden kann ⁵⁸.

2.4. Die Metallierung von 1-Methylquadricyclan

1-Substituierte Quadricyclane besitzen noch drei Wasserstoffatome in Vierringpositionen. Sie sollten, wie beim Grundkörper, eine höhere Acidität aufweisen als alle anderen Wasserstoffatome des Systems. Auch 1-Methylquadricyclan 41 (Abschnitt IV) läßt sich mit dem BuLi-TMEDA -Komplex deprotonieren.

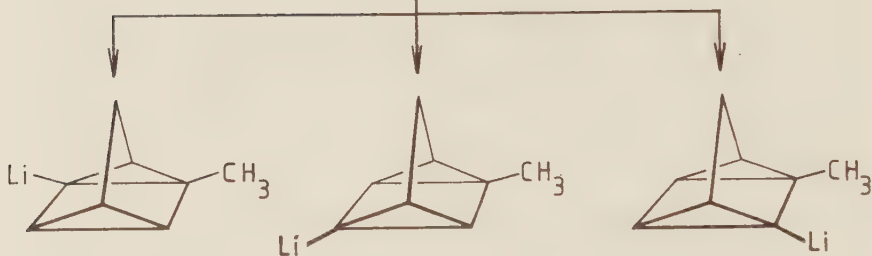
Bei der Metallierung können drei Lithiumverbindungen 42, 43 und 44 entstehen. Die Aufarbeitung mit D_2O erbrachte die entsprechenden deuterierten Methylquadricyclane, die zur Analyse wieder in die Norbornadiene 45 bis 47 überführt wurden (Schema 6).

Schema 6:



41

BuLi/TMEDA



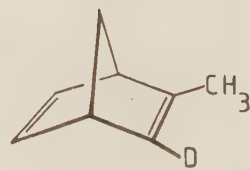
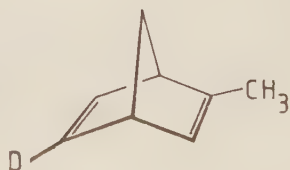
42

43

44

1. D_2O
2. Rh(I)

1. D_2O
2. Rh(I)



45

46

47

Das integrierte ^1H -Kernresonanzspektrum des Gemisches lieferte Aussagen über die Produktverteilung. Im Vergleich zum Spektrum des nichtdeutერიerten 2-Methylnorbornadiens war die Intensität nur der Olefinprotonen-Signale um genau ein Drittel vermindert. Das eingesetzte Material war, wie auch aus dem Massenspektrum hervorging, vollständig monodeutერიert; andere als Vierringpositionen waren im 1-Methylquadricyclan 41 nicht angegriffen worden. Die Isomeren 45 und 46 können im ^1H -NMR-Spektrum nicht unterschieden werden; das Verhältnis dieser beiden Verbindungen zu 47 betrug innerhalb der Fehlergrenze (5 %) 2:1. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die drei Vierringpositionen annähernd gleich schnell metalliert werden, 42, 43 und 44 also in jeweils gleicher Menge entstehen.

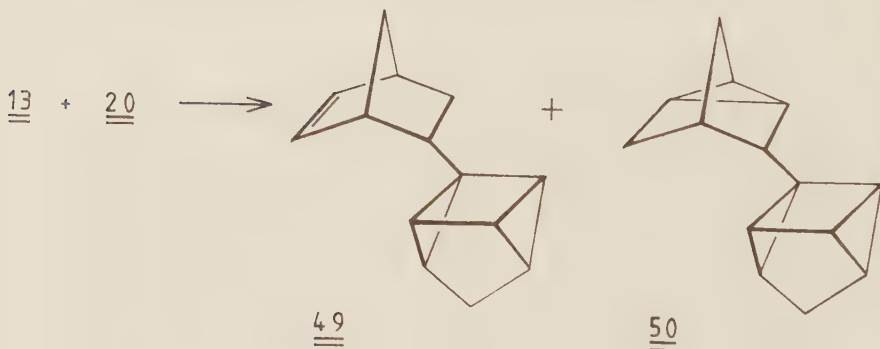
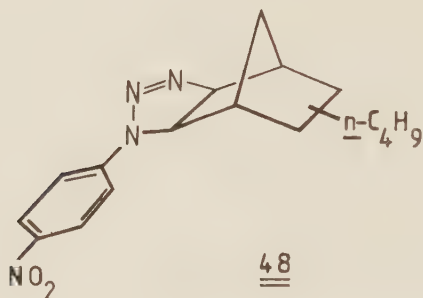
Die Metallierung von 1-n-Butylquadricyclan führt zu den 42, 43 und 44 entsprechenden Lithiumverbindungen in einem Verhältnis von 1:1.7:1 (Abschnitt VIII).

3. Norbornadien und Alkylolithium-Verbindungen

Die ersten Metallierungsversuche an 12 wurden mit nicht ausreichend reinem Material unternommen. So wurden die Additionsprodukte 28 und 29 von BuLi an 20 beobachtet. Bei der Umsetzung von 20 mit dem BuLi-TMEDA-Komplex entstand in 68-proz. Ausbeute ein gaschromatographisch bestimmtes 3:1-Gemisch von 28 und 29. Die Ausbeute der Addition wird also gegenüber BuLi in Ether ⁴⁶ mehr als verdoppelt; die Selektivität nimmt beträchtlich ab. 28 wurde isoliert und durch Analyse und Spektren charakterisiert, 29 als 4-Nitrophenylazid-Addukt 48 abgetrennt und identifiziert. In Kontrollversuchen mit ganz reinem Quadricyclan wurden die Additionsprodukte 28 und 29 nicht beobachtet.

Bei der Umsetzung von 20 mit 13 entstand das entsprechende Norbornen 49 nur in geringer Ausbeute. Das als Hauptprodukt isolierte Nortricyclan-Derivat 50 enthielt nach dem ^{13}C -Kern-

resonanzspektrum die beiden möglichen Diastereomeren etwa im Verhältnis 1:1.

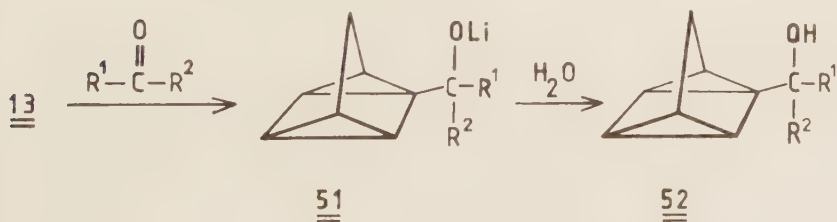


In beiden Experimenten wurde keine Metallierung von 20 in 2-Position festgestellt. Auch sperrige Amide wie Lithium-diisopropylamid (LDA) oder 1-Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) in n-Hexan oder THF deprotonieren Norbornadien nicht. In mehreren Versuchen unter variierten Bedingungen wurden auch die möglichen Additionsprodukte 3-Diisopropylnor-

tricyclan und 5-Diisopropylbornen bzw. die Tetramethylpi-peridino-Derivate nicht nachgewiesen; 20 wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

III. Die Umsetzung von 1-Quadricyclyllithium mit Aldehyden und Ketonen

Die Umsetzung von 13 mit Aldehyden und Ketonen lieferte nach wäßriger Aufarbeitung in guten Ausbeuten die erwarteten sekundären und tertiären Alkohole 52. Es erwies sich am günstigsten, 13 aus 12 mit BuLi/TMEDA in n-Hexan zu erzeugen, den Niederschlag durch Zugabe von trockenem THF aufzulösen und einen leichten Unterschuß der Carbonylverbindung in n-Hexan zuzutropfen.



Die Reste R^1 und R^2 lassen sich in weitem Rahmen variieren. Als Modellreaktionen wurden die Additionen von 13 an Acetaldehyd, Aceton, Acetophenon und Benzophenon durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Quadricyclylcarbinole 52 sind recht beständig gegen Luftsauerstoff und lagern erst oberhalb 200 °C in die entsprechenden Norbornadiene um (Abschnitt VI). Für $R^1 \neq R^2$ besitzen die Alkohole 52 zwei chirale Zentren; dementsprechend treten zwei Diastereomere etwa im Verhältnis 1:1 auf.

Tab. 2: Quadricyclylcarbinole 52

	R^1	R^2	Ausbeute (%)
<u>52a</u>	CH_3	H	85 a)
<u>52b</u>	CH_3	CH_3	77
<u>52c</u>	CH_3	C_6H_5	82 a)
<u>52d</u>	C_6H_5	C_6H_5	70

a) Gemisch von zwei Stereoisomeren

Die Strukturen folgen eindeutig aus den analytischen Daten und allen Spektren sowie aus der Umlagerung in die entsprechenden 2-substituierten Norbornadiene.

IV. Die Umsetzung von 1-Quadricycyllithium mit Elektrophilen

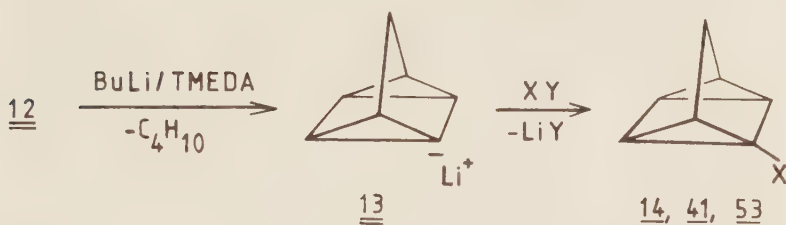
Die lithiumorganische Verbindung 13 ist unter Stickstoffatmosphäre stabil, als "Carbanion" aber ein sehr reaktives Teilchen gegenüber Elektrophilen. Es liegt nahe, mit 13 als Ausgangsmaterial unter Zusatz eines Elektrophils X-Y Synthesen durchzuführen, die gezielt weitere 1-substituierte Quadricyclane liefern (Schema 7).

Dabei kommt es in hohem Maß auf die elektrophilen Eigenschaften von X-Y an. Beide Molekülgruppen müssen polarisiert sein, um den Angriff von 13 zu ermöglichen. Das Reagens darf nicht mit dem gebildeten Produkt reagieren und keinen katalytischen Einfluß auf die Ringöffnung des Quadricyclan-Gerüsts zum Norbornadien ausüben. Y soll als gut austretende Gruppe den nukleophilen Angriff des Anions begünstigen. Die entstehende Lithiumverbindung muß möglichst stabil sein, um einen

glatten Reaktionsverlauf zu gewährleisten.

Für die Synthesen konnte auf die am Bicyclobutan 1 gewonnenen Erfahrungen zurückgegriffen werden ⁴.

Schema 7:

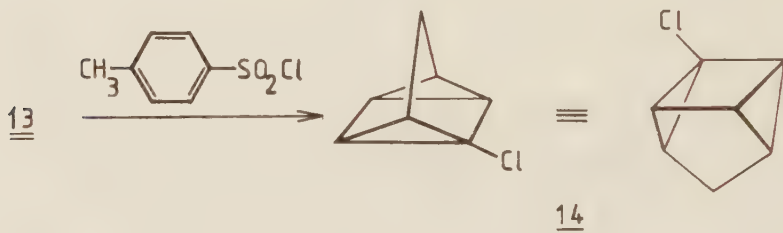


	<u>14</u>	<u>41</u>	<u>53a</u>	<u>53b</u>	<u>53c</u>	<u>53d</u>
X	Cl	CH ₃	Br	SCH ₃	Si(CH ₃) ₃	CO ₂ CH ₃

1. 1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (14)

Für die Substitution von Lithium gegen Chlor an lithiumorganischen Verbindungen hat sich besonders 4-Toluolsulfonsäurechlorid als sehr geeignetes Elektrophil erwiesen ^{71,72}. Die Ausbeute an 14 erreichte bei sorgfältiger Reaktionsführung 55 %, wenn das eingesetzte 4-Toluolsulfonsäurechlorid frisch gereinigt wurde ⁷³. Durchschnittliche Ausbeuten betrugen zwischen 42 und 51 %. Zu einer leichten Steigerung führten Versuche mit Benzolsulfonsäurechlorid an Stelle des Tosyl-Derivates. Bei der Verwendung dieses reaktiveren Chlorierungsmittels erschwerten allerdings teerartige Nebenprodukte die

Aufarbeitung. Sehr reines 14 konnte gewonnen werden, wenn 13 nach Abkühlen der Hexanlösung auf -78°C mit einer Fritte abgetrennt, in THF gelöst und mit Tosylchlorid chloriert wurde. Die Ausbeute betrug dann aber nur 30 %.



Die spektroskopischen Daten erlauben keinen Zweifel an der für 14 vorgeschlagenen Struktur. Besonders kennzeichnend ist das ^{13}C -Kernresonanzspektrum, das neben dem Triplet der Methylengruppe fünf Dubletts und, mit stark verminderter Intensität, das tieffeldverschobene Singulett von C-1 zeigt (Abb. 3). Die ^{13}C - ^1H -Kopplungen in 14 erlauben die sichere Zuordnung fast aller Signale. Auch die thermische oder katalytische Umwandlung von 14 in 2-Chlornorbornadien belegte die Konstitution (Abschnitt VI).

2. Weitere elektrophile Funktionalisierungen von 1-Tetracyclo-[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan

Neben 4-Toluolsulfonsäurechlorid und Benzolsulfonsäurechlorid für die Chlorierung konnten weitere elektrophile Reagenzien zur Funktionalisierung von 12 über das "Carbanion" 13 eingesetzt werden (Schema 7). Tab. 3 zeigt die mit 13 umgesetzten Elektrophile X-Y und die so dargestellten Quadricyclo-lan-Derivate 41 und 53.

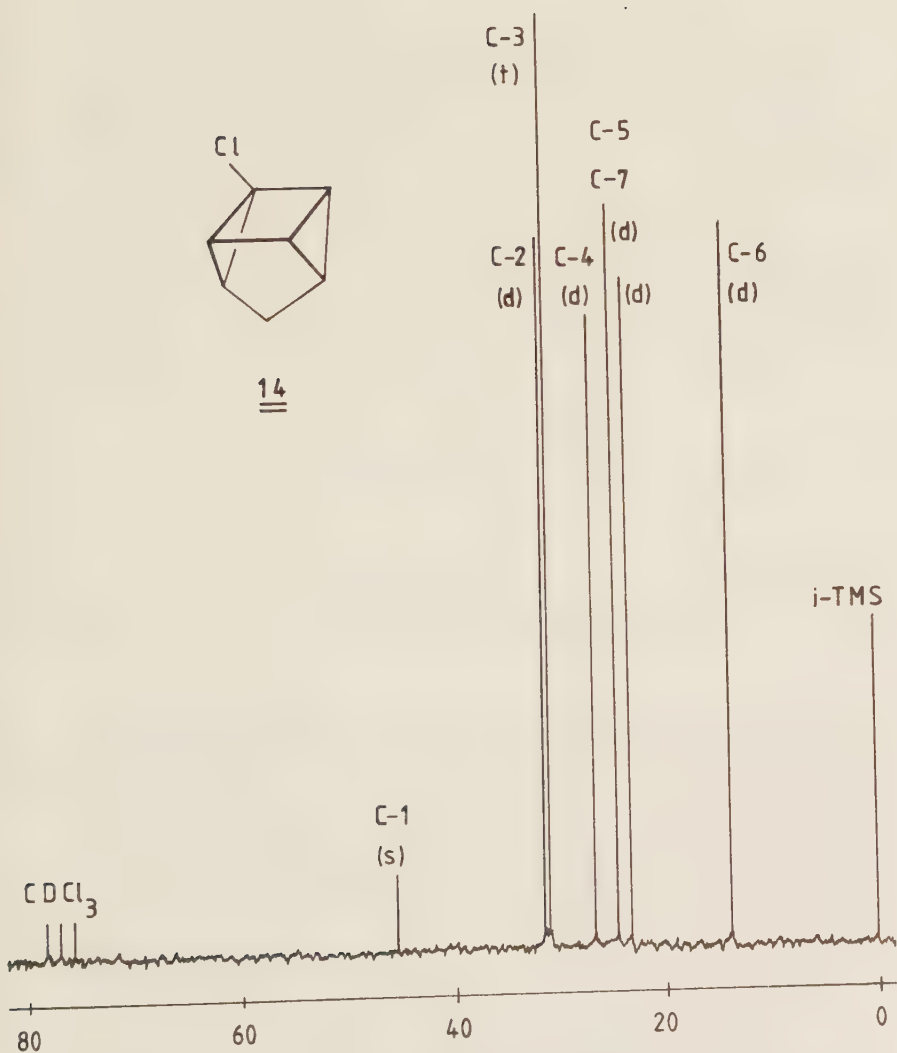


Abb. 3: ^{13}C -Kernresonanzspektrum von 1-Chlorquadracyclan (**14**) in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard, δ -Skala (ppm).

Tab. 3: 1-X-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptane 14, 41 und 53
durch elektrophile Funktionalisierung von 13 mit X-Y

	X	- Y	% Ausbeute	Literatur
<u>14</u>	Cl	- SO ₂ -C ₆ H ₄ -4-CH ₃	55 a), 32 b) meist 42-51	4,71,72
	Cl	- SO ₂ -C ₆ H ₅	um 50	-
<u>41</u>	CH ₃	- Br	48, 68 b)	74,75
	CH ₃	- I	50	
<u>53a</u>	Br	- CH ₂ -CH ₂ -Br	7	76
	Br	- SO ₂ -C ₆ H ₄ -4-CH ₃	26	
<u>53b</u>	CH ₃ S	- SCH ₃	55	4,77
<u>53c</u>	(CH ₃) ₃ Si	- Cl	55	78
<u>55d</u>	CH ₃ OOC	- Cl	22	3,4

a) Beste erzielte Ausbeute. b) 13 erzeugt mit BuLi/K-O-t-Bu.

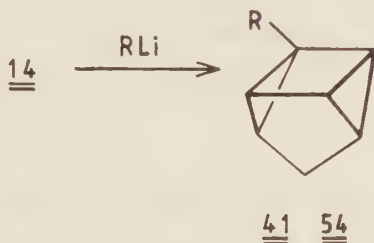
Methyliodid erwies sich nur bedingt geeignet, da geringe Spuren von Iod die Umlagerung von 41 zu 2-Methylnorbornadien bewirkten. Die Bromverbindung 53a war durch ihre große Polymerisationsneigung und Lichtempfindlichkeit schwer handhabbar. Unter den hier beschriebenen Modellen war 53b thermisch am wenigsten beständig. 53d ist auch auf anderem Weg zugänglich 40-42.

Die Umsetzung von 13, das aus 12 in Gegenwart von BuLi und K-O-t-Bu erzeugt wurde, mit Elektrophilen lieferte unterschiedliche Ergebnisse. Mit Methylbromid wurde 41 zu 68 % isoliert. Mit 4-Toluolsulfonsäurechlorid lagen die Ausbeuten an 14 um 30 %, waren also deutlich schlechter als bei der Verwen-

dung von BuLi/TMEDA. Der Grund liegt vielleicht in der Wahl des Lösungsmittels. 13 mußte als Suspension in n-Hexan zu Totsylchlorid getropft werden, da das metallorganische Reagens mit K-O-t-Bu THF sofort angriff.

V. Nukleophile Substitutionen an 1-Chlorquadricyclan

Die Behandlung von 1-Chlorquadricyclan 14 mit einem zwei- bis dreifachen Überschuß lithiumorganischer Verbindungen lieferte nach wäßriger Aufarbeitung die Substitutionsprodukte 41 und 54 (Tab. 4), die sich zum Teil weiter veränderten.



1. Austauschreaktionen mit Alkyl- und Aryllithiumverbindungen zu Alkyl- bzw. Arylquadricyclanen

Durch Zugabe einer katalytischen Menge der starken, nicht nukleophilen Base LTMP konnten bei der Erzeugung von 41 und 54a-c die Reaktionen beschleunigt und die Ausbeuten gesteigert werden. Im Falle von 54a wurden mit BuLi in Ether zwischen 20 und 35 % isoliert, in Gegenwart der Hilfsbase aber 62 %. Die mechanistische Bedeutung dieser Ergebnisse wird später diskutiert (Abschnitt VIII).

Da Phenyllithium aus Benzol mit dem BuLi-TMEDA-Komplex erzeugt wurde ⁷⁹⁻⁸¹, war bei der Reaktion mit 14 zusätzlich eine äquimolare Menge des Komplexbildners zugegeben. Im Gegensatz zu 41 und 54a-c war 54d thermisch weniger stabil und lagerte leicht

Tab. 4: 1-R-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptane 41 und 54
durch nukleophile Substitution an 14

	<u>41</u>	<u>54a</u>	<u>54b</u>	<u>54c</u>	<u>54d</u>	<u>54e</u>
R	-CH ₃	- <u>n</u> -C ₄ H ₉	- <u>s</u> -C ₄ H ₉	- <u>t</u> -C ₄ H ₉	-C ₆ H ₅	
% Ausb.	36	62	39	41	32	60

	<u>54f</u>	<u>54g</u>	<u>54h</u>	<u>54i</u>	<u>54k</u>
R		-S-C ₂ H ₅		-N(CH ₃) ₂	
% Ausb.	45	43	52	(63)	15

zu 2-Phänylnorbornadien um. 14 reagierte nicht mit Phenyllithium in Ether/Benzol ohne Zusatz des Lithiumamids oder von TMEDA.

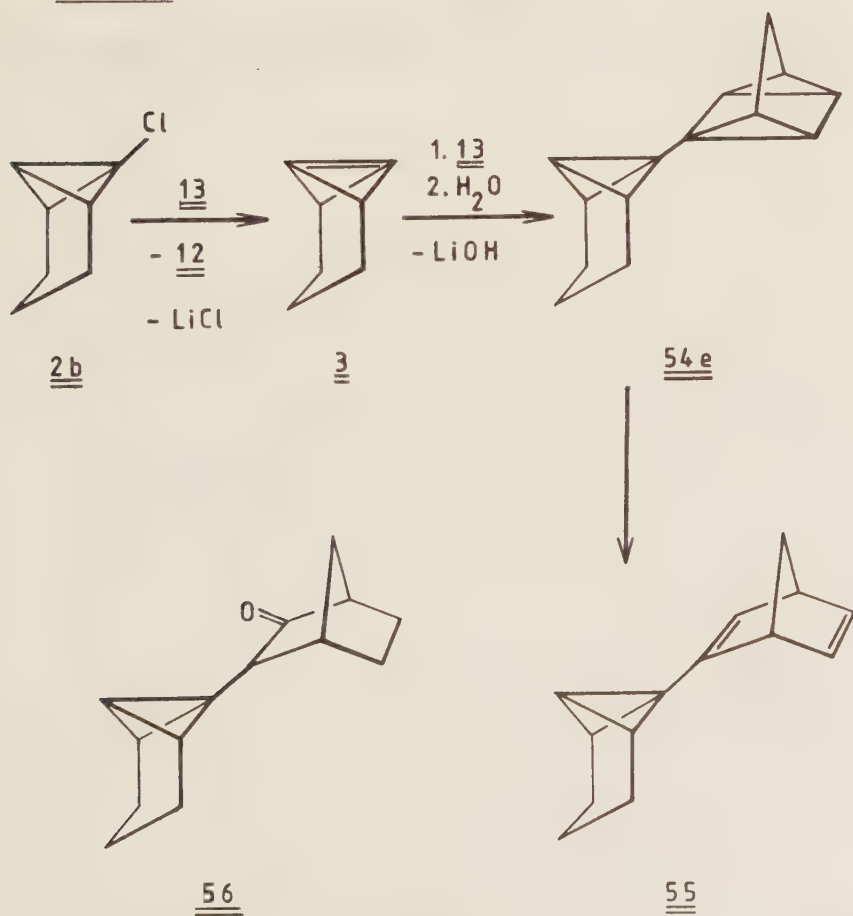
Die Struktur der Substitutionsprodukte folgte eindeutig aus den spektralen und analytischen Daten und aus der in Abschnitt VI abgehandelten Ringöffnung zu den Norbornadienen.

2. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptylquadracyclan 54e

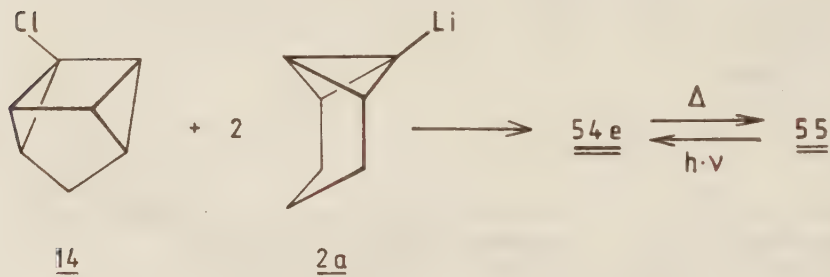
Zoch setzte 1979 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2b) mit einem Überschuß an 13 um und erhielt nach wäßriger Aufarbeitung 2-(1'-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (55) zu 15 % ⁸². In ähnlicher Menge, doch nicht immer reproduzierbar ⁸³, konnte daneben das Keton 56 charakterisiert

werden. Schema 8 beschreibt die Bildung von 55 aus 2b über den Eliminierungs-Additions-Mechanismus¹³. Das eigentliche Reaktionsprodukt 54e isomerisierte schon unter den Bedingungen der Aufarbeitung zu 55 und wurde nicht nachgewiesen.

Schema 8:



Die Umsetzung von 1-Chlorquadricyclan 14 mit 1-Tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium (2a) sollte entsprechend den Synthesen von 41 und 54a-d ebenfalls 54e liefern.



In den meisten Ansätzen wurde auch hier gleich das stabilere Olefin 55 beobachtet. Das Quadricyclan-Derivat 54e ließ sich bei vorsichtiger Aufarbeitung unter Stickstoff-Atmosphäre und unterhalb 20 °C als einziges Produkt im Rohmaterial nachweisen. Die thermische Beanspruchung bei der Destillation genügte, um 54e vollständig in 55 zu überführen. 55 wurde anhand der spektralen Daten identifiziert, die mit denen einer nach Schema 8 hergestellten Probe übereinstimmten. Das Keton 56 wurde nicht beobachtet; die Ausbeute der sehr sauerstoffempfindlichen Verbindung 55 betrug 60 %. Die Zugabe einer katalytischen Menge von LTMP zum Reaktionsgemisch ergab keine weitere Steigerung.

Der ebenfalls sehr luftempfindliche Tetracyclus 54e war rein leicht zu erhalten durch zweitägiges Belichten von 55 in n-Pentan. Sein thermisches Verhalten wird in Abschnitt VI diskutiert.

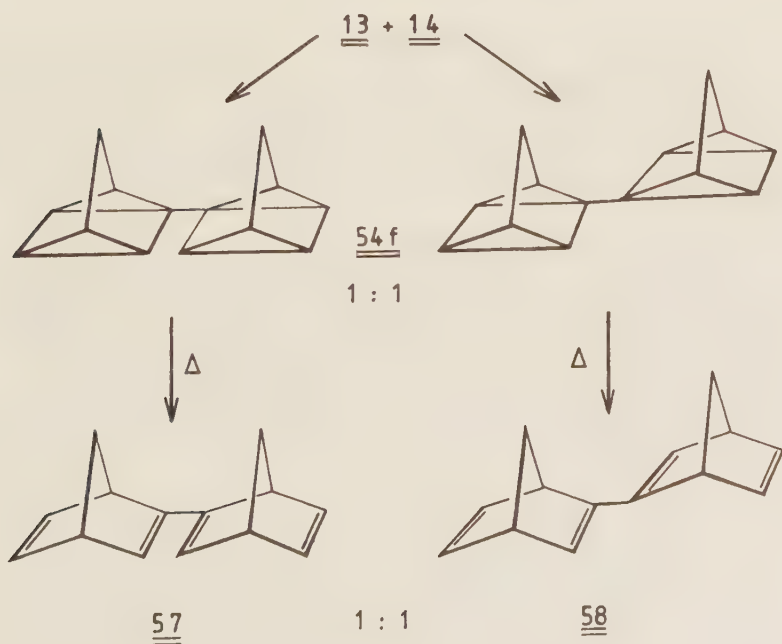
3. Bi-1,1'-quadricyclyl 54f

Bei der Umsetzung von 14 mit einem Überschuß an 13 wurde ein 1:1-Gemisch der Diastereomeren 57 und 58 isoliert, die wohl analog 54e über das Diastereomerenpaar 54f entstanden

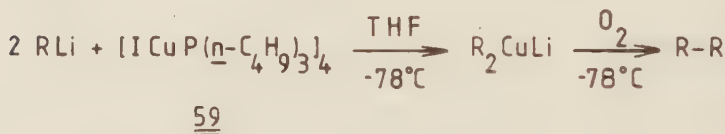
sein dürften (Schema 9). Das Produktverhältnis ergab sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohmaterials. Durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Pentan wurde das schwerer lösliche Material rein gewonnen. Eine sichere Zuordnung der Daten an 57 und 58 gelang nicht. 57 und 58 erwiesen sich als sehr luftempfindlich.

Ob im Rohmaterial neben 57 und 58 und Polymeren noch 54f vorlag, ließ sich aus den NMR-Spektren nicht eindeutig bestimmen.

Schema 9:



Für das Diastereomerenpaar 53f und damit die Bi-2,2'-norbornadienyle 57 und 58 bietet sich eine alternative Synthese an. Die oxidative Kupplung von Kupferacetylenen, die unter milden Bedingungen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung knüpft, ist lange bekannt ^{84,85}. Auch lithium- und magnesiumorganische Verbindungen lassen sich koppeln: Man überführt sie in Cuprat(I)-Komplexe, die mit Sauerstoff, Kupfer(II)-Salzen, dem Kupfer(II)chlorid-TMEDA-Komplex oder Nitrobenzol oxidiert werden ^{75,86}.



Die Reaktion liefert bei primären und sekundären Alkyl-lithium-Verbindungen in Gegenwart eines halben Moläquivalents Tetrakis-[iodo(tri-n-butylphosphin)-Kupfer(I)] ⁸⁷ (59) gute, bei tertiären nur mäßige Ausbeuten. BuLi wird zu 84 % zu n-Octan umgesetzt, t-Butyllithium nur zu 14 % zu 2,2,3,3-Tetramethylbutan ⁸⁶.

Obwohl tertiär, ließ sich Quadricycyllithium 13 auf dem beschriebenen Weg mit einer Ausbeute von 30 % koppeln. Dies entspricht dem Befund am Bicyclobutan-Derivat 2a, das Römer ¹⁵ in einer Ausbeute von 61 % mit 59 zu 60 umsetzte. Die sterischen Verhältnisse an C-1 in 2a und 13 sind freilich nur bedingt vergleichbar mit denen eines echten tertiären Zentrums, wie es in t-Butyllithium vorliegt.



3:1 oder 1:3



60

Die oxidative Kupplung von 13 mit Hilfe von 59 lieferte ein 3:1-Gemisch beider Diastereomeren 57 und 58. Die Hauptkomponente erwies sich als das in *n*-Pentan schwerer lösliche Stereoisomere. Auch aus diesem Experiment ließen sich keine Argumente für die Strukturzuordnung gewinnen. Weder 57 noch 58 wurden bisher in der Literatur beschrieben.

4. 1-Chlorquadricyclan und Heteronukleophile

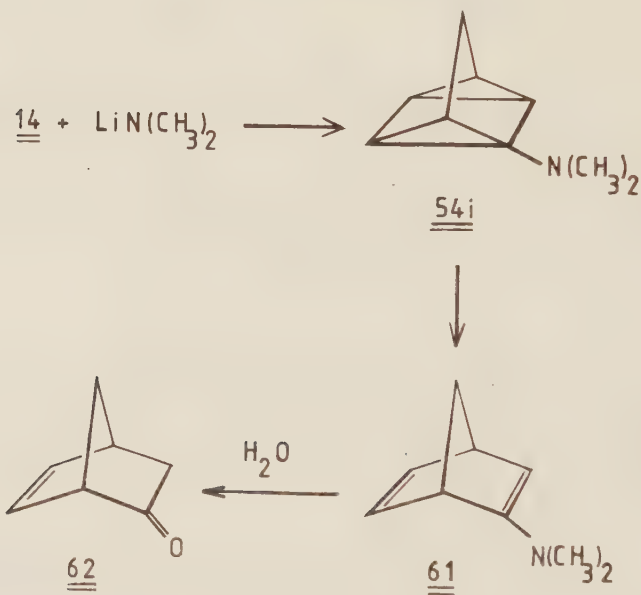
Auch Heteronukleophile konnten erfolgreich mit 14 umgesetzt werden. So wurde mit einem Überschuß Lithiumethylsulfid und einer äquimolaren Menge an LTMP der Thioether 54g zu 43 % gewonnen. Die Reaktion von 14 mit überschüssigem Lithiumaziridid lieferte glatt 54h.

Bei der Umsetzung von Lithiumdimethylamid mit 14 isolierte man nach wäßriger Aufarbeitung das Keton 62. Offenbar lagert, wie zu erwarten ⁸⁸⁻⁹⁰, das donorsubstituierte 1-Aminoquadricyclan 54i unter den angewendeten Bedingungen in das Enamin 61 um, das anschließend zum Keton hydrolysiert wird (Schema 10). Bei nichtwäßriger Aufarbeitung erhielt man aus den Spektren des Rohmaterials Hinweise auf 54i und 61; eine Isolierung dieser Verbindungen gelang jedoch nicht.

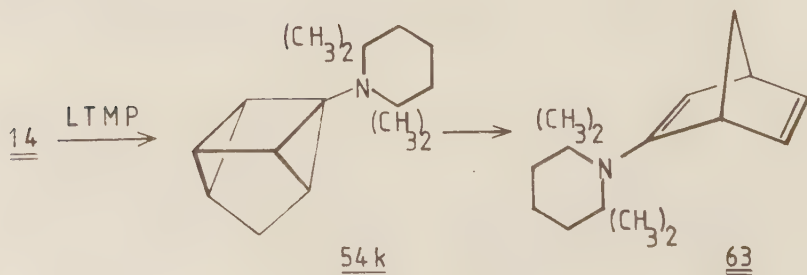
LTMP und 14 lieferten, wenn kein besseres Nukleophil zugegen war, zu etwa 15 % das Enamin 63. Auch hier muß ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie im Falle des Lithiumdimethylamids angenommen werden (Schema 11). Die geringe Ausbeute an 63 ist bei dem mäßig ausgeprägten nukleophilen Verhalten von LTMP nicht verwunderlich. Die spektroskopischen und analytischen

Daten von 63 lassen, wie bei allen durch nukleophilen Austausch aus 14 erzeugten Verbindungen, keinen Zweifel an der vorgeschlagenen Struktur.

Schema 10:



Schema 11:



VI. Quadricyclyllithium als Synthon für 2-substituierte Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene

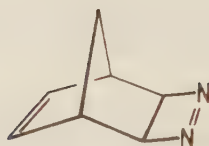
Hammond, Turro und Fischer beobachteten 1961, daß Quadricyclan beim Erhitzen zu Norbornadien isomerisiert ³³. Die Reaktionsenthalpie wurde zu -21.2 ± 0.2 kcal/mol bestimmt ^{29,91}.



Obwohl die Umwandlung von 12 in 20 mit beträchtlichem Energiegewinn verbunden ist, verläuft die thermische Reaktion langsam. Bei 140°C beträgt die mittlere Halbwertszeit von 12 über 14 Stunden ³³. Die Isomerisierung gleicht formal der von Cyclobutanen zu Olefinen ⁹², die oberhalb von 400°C auftritt. Diese Reaktion ist allerdings endotherm ⁹³, während die Isomerisierung von 12 zu 20 aufgrund der hohen Ringspannung exotherm verläuft. Die thermische Stabilität von 12 spiegelt die Tatsache wider, daß die Umwandlung der Cyclobutan-Einheit in das energetisch günstigere Diolefin 20 nach den Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie verboten ist ⁹⁴. Der Mechanismus der Ringöffnung, die auch bei sensibilisierter photochemischer Anregung auftritt ⁹⁵, ist nicht geklärt. Wahrscheinlich muß man einen nichtkonzertierten Prozeß annehmen, der im Extremfall über das Diradikal 64 abläuft. Turro und seine Gruppe lieferten einen Beitrag zur Klärung des mechanistischen Problems anhand der Thermolyse und Photolyse von 21 und 65 ⁹⁶.



64



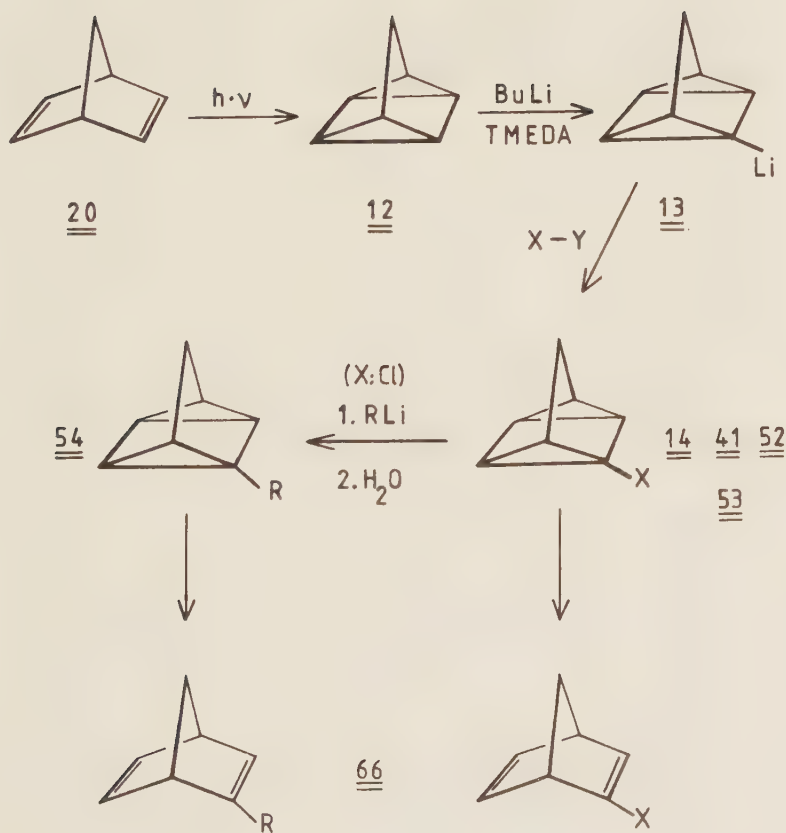
65

Die Thermolyse mehrerer 3-substituierter Quadricyclane, so 3-Methoxy- und 3-t-Butoxyquadricyclan, liefert Cycloheptatriene. Auch hier entstehen aber zunächst 7-substituierte Norbornadiene, die ihrerseits zu den Endprodukten umlagern. Die entsprechende Reaktion von 20 vollzieht sich erst bei über 400 °C ⁹⁷.

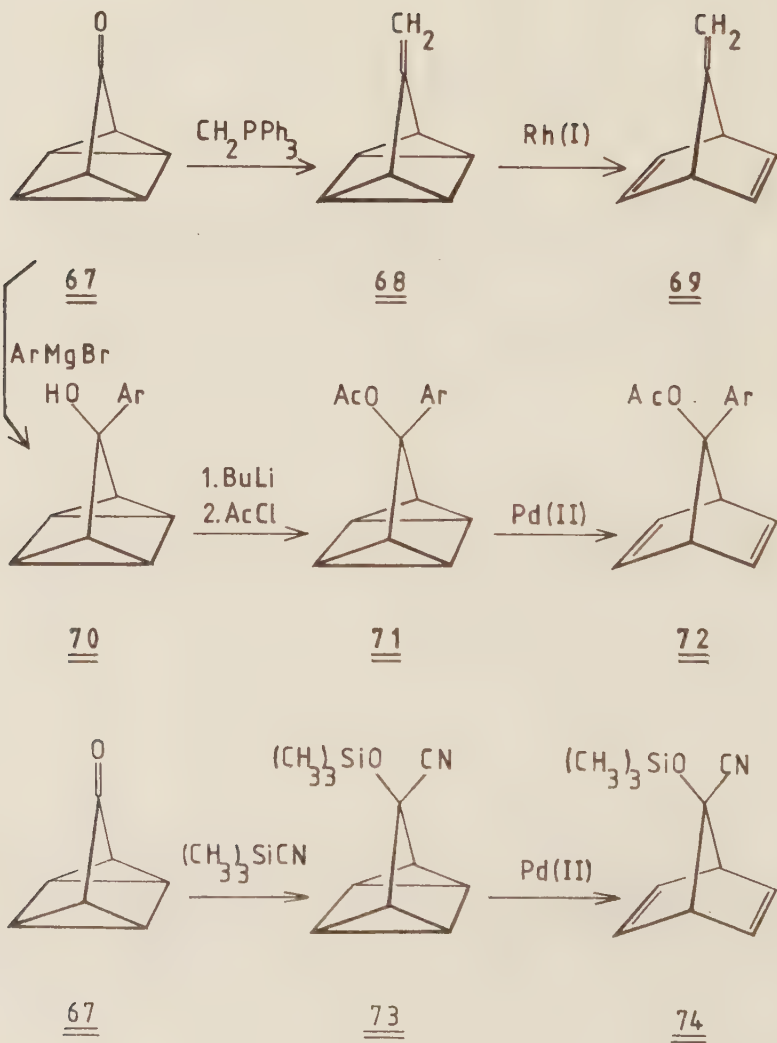
Wie bereits angedeutet, ist der synthetische Zugang zu 2-substituierten Norbornadienen beschränkt. Die leichte Umwandlung des Quadricyclan-Gerüsts legt nahe, 13 und 14 als Synthone zu benutzen, zumal das Ausgangsmaterial 12 gut darstellbar ist und mittlerweile auch von mehreren Firmen angeboten wird ⁹⁸. Cycloadditionen von Cyclopentadien an Alkine, die alternativ 66 liefern, sind zumindest im Labormaßstab gerade bei den Modellen schwierig durchzuführen, bei denen unsere Methode Erfolg verspricht. Schema 12 faßt die vorgeschlagene Reaktionssequenz noch einmal zusammen.

Der Weg von Quadricyclanen zu Norbornadienen wurde bislang nur selten präparativ genutzt (Schema 13). 3-Methylenquadricyclan 68, das aus dem Keton 67 erzeugt wurde, ließ sich mit Rhodium(I) oder Palladium(II) in 7-Methylennorbornadien 69 umwandeln ⁹⁹⁻¹⁰¹. Aus 67 sind über 70 und 71 die 7-Aryl-7-Acetoxynorbornadiene 72 und über 73 die Verbindung 74 zugänglich ^{102,103}.

Schema 12:



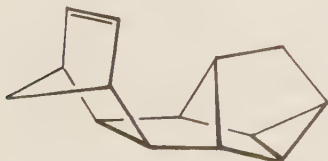
Schema 13:



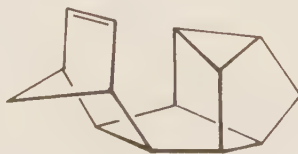
1. Katalysierte Quadricyclan-Umlagerungen Literaturergebnisse

Übergangsmetallkomplexe aktivieren gespannte Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindungen unter milden Bedingungen. Cristol und Snell beobachteten die Gerüstisomerisierung von 12 zu 20 beim Erhitzen der Verbindung mit einem Palladium-Kohlenstoff-Katalysator ²⁵. Katalysierte Umwandlungen des Quadricyclan-Gerüsts erlangten in den letzten fünfzehn Jahren größere Aufmerksamkeit.

Hogveen und Volger berichteten 1967, daß 12 mit Übergangsmetall-Olefin-Komplexen des Rhodium(I), Platin(II) und Palladium(II) die $[\sigma^2 + \sigma^2]$ -Valenzisomerisierung selbst bei niedrigen Temperaturen leicht eingeht ¹⁰⁴. Die quantitative Umwandlung verläuft nach einer Kinetik 1. Ordnung; 2 mol-% Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (Rh(I)) beschleunigten die Reaktion um den Faktor 10^{19} . Die Halbwertszeit einer 0.7 m Lösung von 12 in Chloroform betrug bei -26°C 45 Minuten. Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Rhodium(I)-katalysierten Umlagerung des Quadricyclans und der in 1- und 5-Stellung mit der Carbonsäuremethylester-Funktion substituierten Derivate ^{99,105-111}. Die Umsetzung von 12 mit Di-acetoxy-bis(norbornadien)dirhodium(I) liefert neben 20 (75 %) die Dimeren 75 (23 %) und 76 (2 %); spektroskopische Befunde sprechen für einen stufenweisen Mechanismus unter Einschlebung von Rhodium(I) in einen Cyclopropanring und Bildung eines Rhodocyclobutans ¹¹².



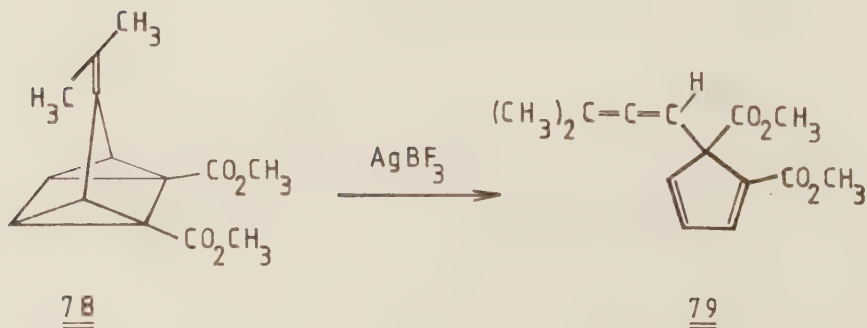
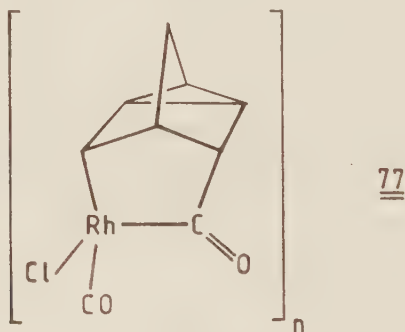
75



76

Mit stöchiometrischen Mengen an $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ wurde das Rhodacyclopentanon 77 isoliert ^{108,113}. Doch ist der Mechanismus der Ringöffnung nicht völlig geklärt ¹¹⁴. Auch die direkte [2+2]-Cycloreversion wurde in Betracht gezogen, die dadurch möglich wird, daß der Einfluß des Metalls die von der Orbitalsymmetrie geschaffenen Energiebarrieren vermindert ¹¹⁵.

Gassman und Patton studierten die Palladium(II)-katalysierte Umlagerung von 3,3-Dimethoxyquadracyclan ¹¹⁰. Weniger übersichtlich verläuft die Reaktion mit Silber(I)-Verbindungen, die nicht der Kinetik 1. Ordnung folgt und zu einer Vielzahl von Produkten führt ^{41,106,111,117}. 3-Isopropylidenquadracyclan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (78) lagert mit Silbertetrafluoroborat um zu 79 ¹¹⁸.



Auch Nickel(0)-Komplexe katalysieren die Isomerisierung von 12 zu 20 ¹¹⁹⁻¹²¹. Von den Übergangsmetallkomplexen von Phthalocyanin und Tetraphenylporphyrin sind die meisten mit d^6 -, d^7 - und d^8 -Ionen aktiv, jene mit d^9 - und d^{10} -Ionen inaktiv ¹⁰⁷. Besonders erfolgreich wurden Cobalt(III)-Komplexe eingesetzt ^{122,123}. Die Umlagerung verläuft mit den Metalledithiolenen $[(CF_3)_2C_2S_2]_3Mo$ und $[(CF_3)_2C_2S_2]_2Ni$ über pseudo-[4+2]-Cycloadditionen an die Schwefelatome der Dithiodiketon-Form ¹²⁴.

Quadricyclan-3-ol lagert mit Mangan(VI)oxid in Chloroform rasch zum Norbornadien-Derivat um ¹²⁵. Katalytische Mengen von Trifluoressigsäure führten in acht Tagen zur 30-proz. Isomerisierung von 1,5-Dichlorquadricyclan ¹²⁶.

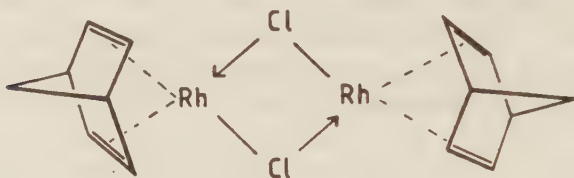
2. Versuche zur thermischen und katalysierten Umlagerung des Quadricyclan-Gerüsts

Die Thermolyse aller hier beschriebenen Quadricyclane lieferte die entsprechenden Norbornadiene. Die Umsetzung konnte sowohl analytisch im abgeschmolzenen NMR-Rohr erfolgen als präparativ in einer Ampulle im Bombenrohr. Bei zu langen Thermolysezeiten oder zu hohen Temperaturen beobachtete man Polymere, die stets in Chloroform schneller auftraten als in einem unpolaren Solvens wie Benzol.

Wir suchten deshalb einen Katalysator, der auch bei tiefen Temperaturen zu einer hinreichend schnellen Isomerisierung führte. Mit Silbertrifluormethansulfonat ergaben 14, 41, 54a und 54b rasch und sauber die Norbornadiene; daneben trat Reduktion zu Silber(0) auf, das sich an der Glaswand niederschlug. Erhöhung der Silber(I)-Konzentration kürzte die Reaktionszeiten erheblich.

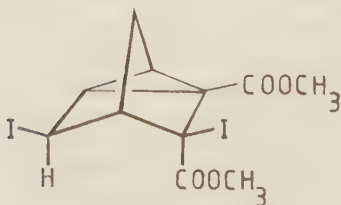
Mit geringem Erfolg wurden Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)chlorid und Benzonitril-palladium(II)dichlorid sowie

das in organischen Solventien schlecht lösliche Rhodium(III)-chlorid verwendet. Am geeignetsten erwies sich das leicht synthetisierbare Rh(I) 80 ¹²⁷, das schon Hogeveen und Volger eingesetzt hatten ¹⁰⁴.

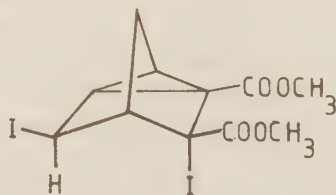


80

Auch Iod katalysiert die Umlagerung der Quadricyclane. Die Umsetzungen von 12, 14, 41, 54a und 54b verliefen unter deutlicher Wärmeentwicklung rasch, sauber und praktisch quantitativ. Über den Mechanismus dieser bisher unbekannten Katalyse können nur Vermutungen angestellt werden. Es liegt nahe, einen radikalischen oder ionischen Ablauf in Betracht zu ziehen, die vielleicht auch nebeneinander auftreten können. Allerdings ist bekannt, daß der Quadricyclan-1,5-dicarbonsäuredimethylester mit Iod in Ether am Tageslicht die Nortricyclane 81 und 82 im Verhältnis 2:1 ergibt ¹²⁸.



81



82

3. Durch Umlagerung dargestellte Norbornadiene

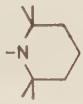
Die aus 13 und 14 dargestellten Quadricyclane lieferten die Norbornadiene 55, 57, 58, 63 und 66, die in Tab. 5 zusammengefaßt sind. Zum Teil liegen, wie bei den Quadricyclanen, Diastereomerenpaare vor.

Einige der angeführten Verbindungen sind, zum Teil unter energischen Bedingungen, durch Cycloadditionen ^{129,131-138} zugänglich; die meisten bekannten Beispiele sind in der Literatur schlecht charakterisiert. Lightner, Gawronski und Bouman nutzten jüngst die Bamford-Stevens-Reaktion an Norborn-2-en-5-on zur Erzeugung von 2-Methylnorbornadien 66m ¹⁴⁰. Vielleicht ließe sich diese Methode auch für andere Modelle mit Erfolg anwenden.

Die Alkohole 66b-e, die Trimethylsilylverbindung 66k und der Ester 66l sind recht stabile Verbindungen. Auch die Alkylnorbornadiene 66a und 66m-p lassen sich gut handhaben. Die Halogenderivate 66f und 66g, die Thioether 66h und 66i, die Phenylverbindung 66q und die Enamine 63 und 66r neigten zur Polymerisation und waren auch unter Stickstoffatmosphäre und unterhalb 0 °C nur sehr begrenzt haltbar. 54, 57 und 58 erwiesen sich als die empfindlichsten von uns dargestellten Norbornadien-Derivate.

Wir stellten erhebliche Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeit der thermischen Ringöffnung der Quadricyclane fest. So lagert das donorsubstituierte 1-Aminoquadricyclan 54k schon bei Raumtemperatur zu 63 um. Die Thioether 53b und 54g lassen sich ebenfalls bei mäßigen Temperaturen (unter 100 °C) in 66h und 66i überführen. Alkylsubstituenten (in 41 und 54b) beschleunigen die Reaktion nur geringfügig, während Chlor die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegenüber dem Grundkörper 12 um mehr als den Faktor 20 erhöht ¹⁴¹. 3,3-Difluorquadricyclan isomerisiert erst bei 360 °C zum Norbornadien ¹⁴².

Tab. 5: 2-X- und 2-R-Norbornadiene 55, 57, 58, 63 und 66
aus den entsprechenden Quadricyclanen

	X,R	aus	Darstellung				Literatur
			ΔT	Rh(I)	Ag(I)	I ₂	
<u>55</u>		<u>54e</u>	x	x			82
<u>57</u>		<u>54f</u>	x				
<u>58</u>							
<u>63</u>		<u>54k</u>	x				
<u>66a</u>		<u>50</u>	x	x			129,130
<u>66b</u>	-CH(OH)CH ₃	<u>52a</u>	x	x			
<u>66c</u>	-C(OH)(CH ₃) ₂	<u>52b</u>	x	x			
<u>66d</u>	-C(OH)(C ₆ H ₅)CH ₃	<u>52c</u>	x	x			
<u>66e</u>	-C(OH)(C ₆ H ₅) ₂	<u>52d</u>	x	x			
<u>66f</u>	-Cl	<u>14</u>	x	x	x	x	131-133
<u>66g</u>	-Br	<u>53a</u>	x	x			131,133
<u>66h</u>	-SCH ₃	<u>53b</u>	x	x			134,135
<u>66i</u>	-SCH ₂ CH ₃	<u>54g</u>	x	x			
<u>66k</u>	-Si(CH ₃) ₃	<u>53c</u>	x	x			
<u>66l</u>	-CO ₂ CH ₃	<u>53d</u>	x	x			136
<u>66m</u>	-CH ₃	<u>41</u>	x	x	x	x	50,137-140
<u>66n</u>	- <u>n</u> -C ₄ H ₉	<u>54a</u>	x	x	x	x	
<u>66o</u>	- <u>s</u> -C ₄ H ₉	<u>54b</u>	x	x	x	x	
<u>66p</u>	- <u>t</u> -C ₄ H ₉	<u>54c</u>	x	x			
<u>66q</u>	-C ₆ H ₅	<u>54d</u>	x	x			
<u>66r</u>	-N 	<u>54h</u>	x	x			

Das thermische Verhalten von 54e deutet an, daß die Orbitalsysteme des Quadricyclans und der Bicyclobutan-Einheit sich vermutlich gegenseitig beeinflussen. Die Ringöffnung zu 55 erfolgte im NMR-Versuch in C_6D_6 bereits bei $70^\circ C$ mit einer Halbwertszeit von 3.5 Stunden. Die thermische Umwandlung von 54e ist der katalysierten Isomerisierung überlegen. Zwar trat nach Zugabe von Rh(I) die erwartete Ringöffnung zu 55 zunächst rasch ein. Anschließend wurde aber in langsamerer Reaktion auch der Tricyclus unter Olefinbildung angegriffen. Übergangsmetallkatalysierte Umlagerungen von 1 sind wohl bekannt ¹¹⁵.

4. 4-Nitrophenylazid-Addukte an die Norbornadiene

Norbornadiene können durch ihre 4-Nitrophenylazid-Addukte charakterisiert werden. Für 20 ist die fast quantitative Reaktion lange bekannt ¹⁴³. Die Umsetzung von Phenylazid mit 20 ist gut untersucht. ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

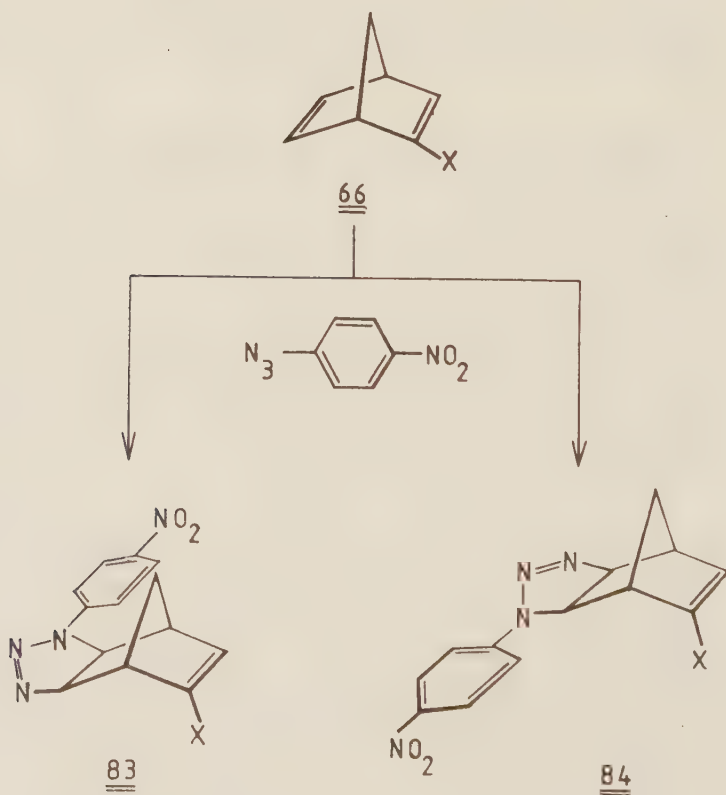
Die 2-substituierten Norbornadiene lieferten mit 4-Nitrophenylazid in oft guten Ausbeuten ein Monoaddukt. Die 1,3-dipolare Cycloaddition greift an der nicht substituierten Doppelbindung an. Die Regiospezifität beruht sicher auf der bekannt hohen sterischen Hinderung dieser Reaktion durch Substituenten an der C=C-Bindung (Schema 14).

Die meisten Addukte erwiesen sich als zu schwer löslich für ¹H- oder ¹³C-NMR-Studien. So konnte nicht geklärt werden, ob beide Isomere 83 und 84 nebeneinander entstanden. In einigen Fällen gelang es leicht, ein Isomeres durch Kristallisation aus Essigsäureethylester rein zu gewinnen, so beim Addukt an 66k. Da die Ausbeute eines Addukts bei 2-Methylnorbornadien deutlich über 50 % betrug, wird bei der Reaktion eines der beiden Isomeren 83 und 84 offenbar bevorzugt.

Die Umsetzung mit 4-Nitrophenylazid war eine brauchbare Methode zur Reinigung von Quadricyclanen, die geringe Mengen

des entsprechenden Norbornadiens enthielten. Das Verfahren wurde am Grundkörper 12 und an substituierten Modellen wie 41 erfolgreich angewendet. Die destillative Trennung führte häufig zu größeren Substanzverlusten.

Schema 14:



VII. Strukturzuordnung und spektroskopische Daten der Quadricyclane und Norbornadiene

Die Strukturen der Quadricyclane und Norbornadiene folgen aus den analytischen und spektralen Daten. Die 1-substituierten Quadricyclane besitzen kein Symmetrieelement. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist demnach für das Gerüst sieben Linien auf. Die C-Atome 2, 4, 5, 6 und 7 werden im teilentkoppelten Spektrum zu Dubletts aufgespalten. Das Triplet für C-3 zeigt stets eine chemische Verschiebung von etwa 32 ppm. Das Singulett von C-1 unterliegt naturgemäß mit der Variation des Substituenten den größten Verschiebungsunterschieden. Das Signal der Trimethylsilylverbindung 53c erscheint im Vergleich zu 12 leicht hochfeldverschoben bei 12.7 ppm, das der Chlorverbindung 14 beträchtlich tieffeldverschoben bei 45.8 ppm. Tab. 6 faßt die wichtigsten Werte zusammen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Quadricyclane erlauben nur geringe Aussagen. Das Triplet mit Feinstruktur ($J = 1.5$ bis 2.0 Hz) der Methylenprotonen tritt meist etwas abgesetzt von den übrigen Signalen im Bereich von $\delta = 2$ ppm auf. Für die übrigen H-Atome, die oft sehr komplexe Signale ergeben, ist eine Zuordnung nur in Ausnahmefällen möglich. Besondere Erwähnung verdienen die Halogenquadricyclane 14 und 53a, deren stark gekoppelte ^1H -NMR-Spektren sehr charakteristisch, doch nicht leicht interpretierbar sind.

Für die Strukturen der Norbornadiene 55, 57, 58, 63 und 66 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von besonderer Wichtigkeit. Die Tab. 7 und 8 geben die Werte ausgewählter Beispiele wieder.

Besonders die leicht interpretierbaren ^1H -NMR-Spektren gestatteten die bequeme Beurteilung von Reaktionsabläufen. Da die Spektren der Quadricyclane oft wenig charakteristisch sind, überführte man im NMR-Versuch eine kleine Menge mit Rh(I) ins entsprechende Norbornadien. Die Methylen-, Brücken-

Tab. 6: ^{13}C -NMR-Spektren ausgewählter Quadricyclane (CDCl_3)

	Substituent	Chemische Verschiebung (δ)						
		C-1 (s)	C-3 (t)	C-6 (d)	C-2, C-4, C-5, C-7 (d)			
<u>12</u>	H	14.8 (d)	32.0	14.8	14.8	14.8	23.0	23.0
<u>52a</u>	CH(OH)CH_3 ^{a)}	33.9 34.1	31.8 32.0	13.5 13.6	15.2 15.5	17.8 18.8	24.1 24.2	26.8 27.6
<u>52b</u>	$\text{C(OH)(CH}_3)_2$	37.6	32.0	13.3	15.7	18.2	24.4	26.6
<u>52c</u>	$\text{C(OH)(C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ ^{a)}	37.8 38.1	31.9 32.1	13.1 13.4	15.9 16.6	17.7 19.4	24.5 24.8	26.0 28.3
<u>52d</u>	$\text{C(OH)(C}_6\text{H}_5)_2$	37.4	31.8	13.3	17.3	18.3	25.2	27.4
<u>14</u>	Cl	45.8	31.2	14.0	23.7	24.9	27.0	31.7
<u>53a</u>	Br	34.2	31.6	15.0	24.5	25.1	27.1	32.4
<u>54a</u>	SCH_2CH_3	29.3	32.0	13.6	22.2	24.8	25.2	33.6
<u>53c</u>	$\text{Si(CH}_3)_2$	12.7	32.8	14.2	14.7	19.1	22.0	27.7
<u>41</u>	CH_3	24.3	32.0	12.9	14.7	22.8	22.9	30.8
<u>54a</u>	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	28.0	32.1	13.4	17.5	18.2	24.5	27.7
<u>54b</u>	$s\text{-C}_4\text{H}_9$	33.0	32.1	Diastereomerengemisch				
<u>54c</u>	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	38.3	32.3	13.1	15.7	16.7	24.6	25.0
<u>54e</u>		27.4	31.9	13.0	17.8	19.4	24.4	28.4

a) Diastereomerengemisch

Tab. 7: ^1H -NMR-Spektren ausgewählter 2-substituierter Norbornadiene (CDCl_3)

	Substituent	Chemische Verschiebung (δ)			
		7- H_2	1-H, 4-H	3-H	5-H, 6-H
<u>20</u>	H	1.99	3.57	6.73	6.73
<u>66b</u>	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	1.95	3.48	6.32	6.73
<u>66c</u>	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	1.94	3.51	6.27	6.75
<u>66d</u>	$\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	1.92	3.22 3.54	6.39	6.54 6.69
<u>66e</u>	$\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{\text{a)}$	1.97	3.34 3.54	6.08	6.58
<u>66f</u>	Cl	2.15	3.37 3.60	6.35	6.79
<u>66g</u>	Br	2.10	3.37 - 3.70	6.59	6.66 6.92
<u>66h</u>	SCH_3	2.05	3.41 3.60	5.94	6.76
<u>66i</u>	SCH_2CH_3	2.03	3.39 3.62	6.01	6.72
<u>66k</u>	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.92	3.60 - 3.82	6.70	7.03
<u>66l</u>	CO_2CH_3	2.13	3.67 - 3.96	6.57-6.98, 7.61	
<u>66m</u>	CH_3	1.98	3.24 3.51	6.10	6.72
<u>66n</u>	$\underline{n}\text{-C}_4\text{H}_9$	1.92	3.23 3.43	6.07	6.70
<u>66o</u>	$\underline{s}\text{-C}_4\text{H}_9^{\text{b)}$	1.98	3.25 3.40	6.08	6.67
<u>66p</u>	$\underline{t}\text{-C}_4\text{H}_9$	1.88	3.42	6.03	6.70
<u>66q</u>	C_6H_5	2.08	3.65 3.89	6.82	
<u>66r</u>	NC_2H_4	1.97	3.29 3.47	5.39	6.80
<u>63</u>	$\text{NC}_5\text{H}_{10}^{\text{a)}$	2.17	3.00 3.45	6.07	6.57-6.88
<u>55</u>	C_7H_9	1.92	3.16 3.47	6.01	6.57
<u>57</u>	C_7H_7	1.96	3.55	6.42	6.75
<u>58</u>		2.02	3.56	6.43	6.64

a) In CCl_4 . b) In C_6D_6 .

Tab. 8: ^{13}C -NMR-Spektren ausgewählter 2-substituierter Norbornadiene (CDCl_3)

	Substituent	Chemische Verschiebung (δ)						
		C-1, C-4 (d) (d)		C-7 (t)	C-2 (s)	C-3, C-5, C-6 (d) (d) (d)		
<u>20</u>	H a)	50.2	50.2	75.2	143.1	143.1	143.1	143.1
<u>66b</u>	CH(OH)CH_3	49.8	50.3	73.6	161.8	134.5	142.6	143.7
		50.0	50.5	73.6	161.8	134.5	142.6	143.7
<u>66c</u>	$\text{C(OH)(CH}_3)_2$	49.9	50.6	73.3	164.7	132.8	142.9	143.4
<u>66e</u>	$\text{C(OH)(C}_6\text{H}_5)_2$	50.1	51.9	72.7	162.4	138.5	142.1	143.0
<u>66f</u>	Cl	50.5	56.6	73.5	149.0	134.5	141.4	143.0
<u>66g</u>	Br	51.5	58.2	73.8	136.5	139.4	141.5	142.6
<u>66h</u>	SCH_3	50.5	54.7	71.9	153.8	127.4	140.7	143.4
<u>66i</u>	SCH_2CH_3	50.7	54.8	71.7	152.0	129.4	140.8	143.2
<u>66k</u>	$\text{Si(CH}_3)_3$	52.0	53.3	74.1	155.6	142.2	143.1	153.2
<u>66m</u>	CH_3	50.3	54.8	73.4	154.3	133.7	141.9	143.7
<u>66n</u>	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	50.0	53.5	73.4	158.8	133.0	142.2	143.6
<u>66o</u>	$s\text{-C}_4\text{H}_9$	49.8	51.6	73.2	148.7	132.2	142.5	143.4
<u>66q</u>	C_6H_5	51.0	51.7	72.5	157.0	136.0	142.0	143.5
<u>66r</u>	NC_2H_4	48.3	52.6	72.2	171.9	116.3	141.1	144.6
<u>63</u>	NC_5H_{10}	49.0	58.3	72.4	167.9	132.6	140.8	143.5
<u>57</u>	C_7H_7	50.1	51.3	71.5	153.1	133.1	141.5	143.3
<u>58</u>		50.1	51.2	71.5	153.3	132.9	141.3	143.2

a) Angaben (ohne Nennung des Lösungsmittels) auch in Lit. 148,149.

kopf- und Olefinprotonen erscheinen hier deutlich separiert.

In den Massenspektren der Norbornadiene und Quadricyclane treten stets die Peaks bei $m/e = 91$ (M^+ - Substituent an C-1) oder $m/e = 66$ (Cyclopentadien-Einheit 38) mit der jeweils größten Intensität auf.

Von 14, 41, 53a, 53c und 54g liegen PE-Spektren vor. Das jeweils erste Ionisationspotential ist im Vergleich zur Stammverbindung nur wenig verändert ¹⁴⁷.

VIII. Der Mechanismus der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan

Nukleophile Austauschreaktionen an Brückenkopfpositionen gespannter Ringverbindungen, wie sie im vorliegenden Fall beobachtet wurden, müssen als ungewöhnlich eingestuft werden. Sie verlaufen formal unter Retention und stehen damit in Widerspruch zu den wohletablierten Mechanismen der aliphatischen nukleophilen Substitution.

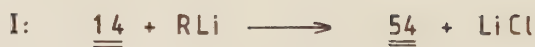
A priori kommen vier mechanistische Alternativen für die nukleophilen Austauschreaktionen an 14 in Betracht. Schema 15 faßt diese Möglichkeiten zusammen.

I. Das alkylsubstituierte Derivat und Lithiumchlorid werden durch direkte Kupplung der lithiumorganischen Verbindung und des Halogenquadricyclans 14 gebildet.

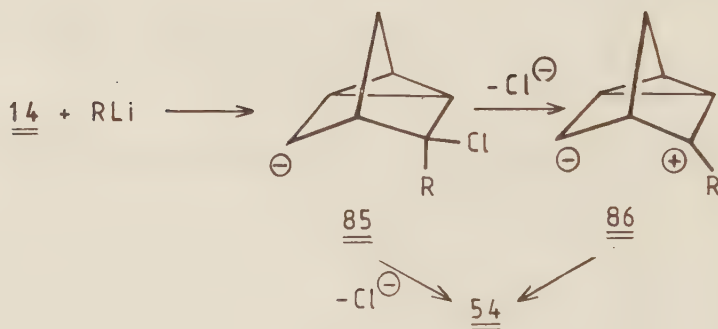
II. Nach Halogen-Metall-Austausch entstehen 1-Quadricyclyllithium (13) und ein Alkylchlorid, die in einem nachgeschalteten Schritt kuppeln.

III. In einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus greift das Nukleophil unter Öffnung einer Dreiring-Bindung an. Das Anion 85 liefert über 86 oder direkt unter Chlorid-Austritt das Substitutionsprodukt.

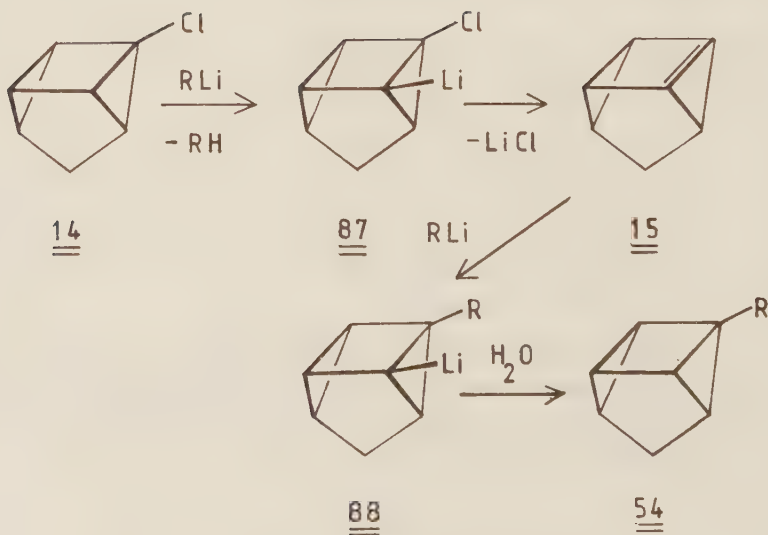
Schema 15:



III:



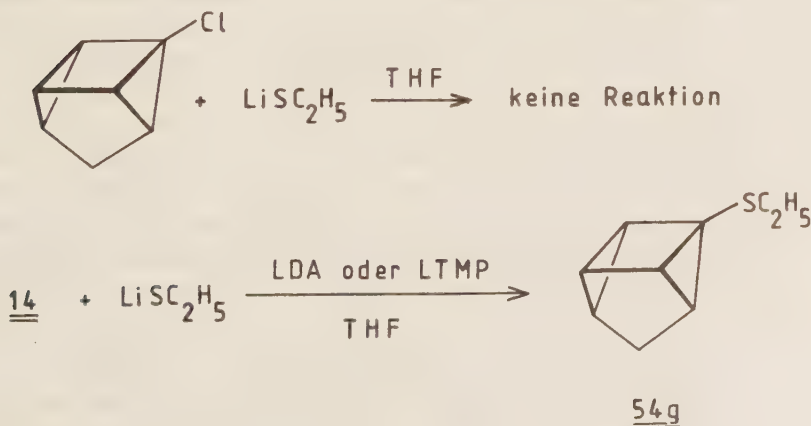
IV:



IV. Das metallorganische Reagens eliminiert aus 14 Chlorwasserstoff. Das gebildete Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en-Derivat 15 addiert die Organolithium-Verbindung an die gespannte C=C-Bindung. Ein übereinstimmender Mechanismus ist für die Umsetzung von 2b mit starken, nukleophilen Basen nachgewiesen¹³. Durch Metallierung der anderen Nachbarpositionen C-5 und C-2 zum chloridtragenden C-1 in 14 könnten nach Lithiumchlorid-Eliminierung die isomeren Brückenkopfolefine 16 und 17 durchlaufen werden.

1. Das intermediäre Auftreten einer Zwischenstufe

Tieferen Einblick in den Mechanismus der nukleophilen Substitution am Chlorid 14 gewährte die Reaktion mit einem stark nukleophilen, aber wenig basischen Agens. Die Einwirkung von Lithiummethylthiolat auf 14 blieb nämlich erfolglos. Da nach 24 Stunden bei Raumtemperatur nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde, ist eine direkte, "monozentrische" Substitution am Brückenkopf C-1 in 14 ausgeschlossen. Die gleiche Reaktion ergab in Gegenwart der starken, kaum nukleophilen Basen LTMP oder LDA nach wäßriger Aufarbeitung den Thioether 54g glatt zu 45 %.



Die Mechanismen I, II und III, die keine Hilfsbase erfordern, werden durch diese Ergebnisse ausgeschlossen. An der nukleophilen Substitution an 14 muß eine Zwischenstufe beteiligt sein, die erst mit einer starken Base entsteht. Nach den bekannten Analogien nukleophiler Substitutionen, die nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus ablaufen¹⁵⁰, kann hier als Zwischenstufe nur ein Bicyclopenten-Derivat formuliert werden. Die nur in Gegenwart einer Hilfsbase erfolgreiche Thiolatsubstitution an 2b wurde ebenfalls als Hinweis auf eine olefinische Zwischenstufe interpretiert⁷.

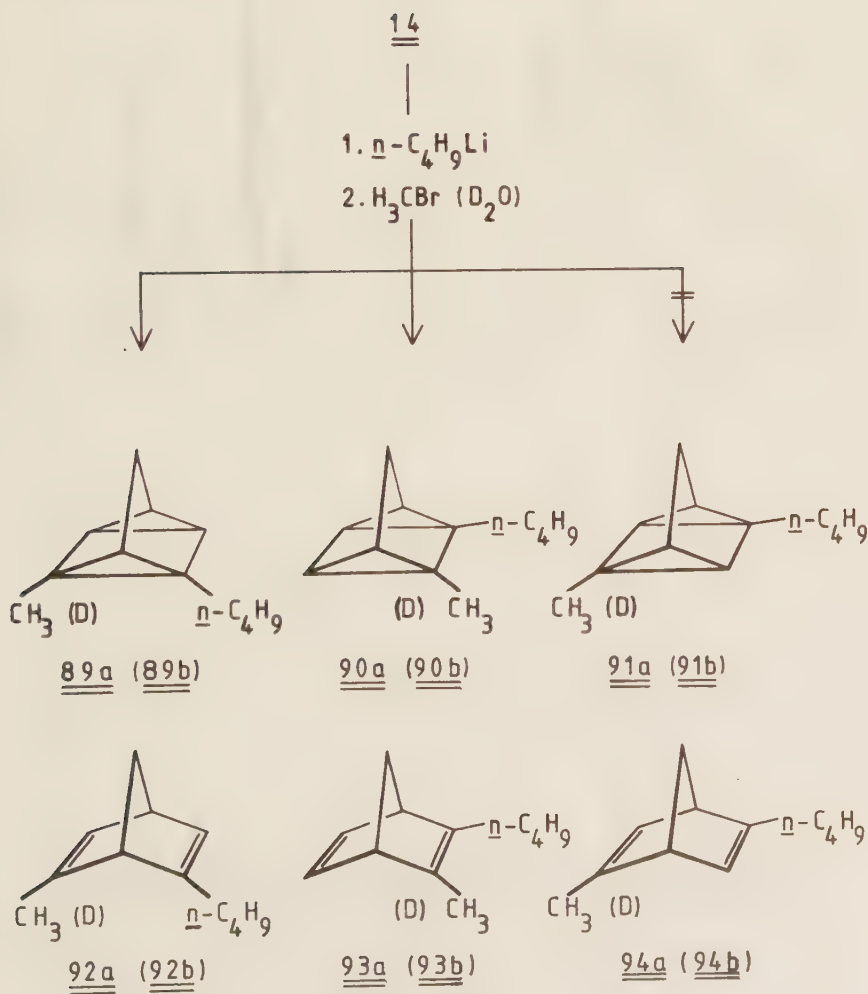
2. 1-Chlorquadricyclan und BuLi

Bei der Umsetzung von 14 mit BuLi und der anschließenden Zugabe von Methylbromid entstand zu 30 % ein 67:33-Gemisch von 89a und 90a. Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt und durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums, nachdem 89a und 90a in die entsprechenden Norbornadiene 92a und 93a übergeführt worden waren (Schema 16). Anzeichen für 94a und damit für 91a waren nicht zu erkennen.

Die Norbornadiene 92a und 93a wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert. Ihre Strukturen ergaben sich aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 4-7). Besonders aufschlußreich waren die chemischen Verschiebungen der Brückenkopf- und Olefinprotonen im ¹H-NMR-Spektrum. Im Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von Norbornadien 20 zeigt das von 92a ein stark nach hohem Feld verschobenes Signal der Olefinprotonen, ein in die gleiche Richtung verschobenes und ein etwa "normales" Signal der beiden Brückenkopfprotonen an C-1 und C-4. 93a besitzt ein Olefinsignal im üblichen Bereich und zwei leicht hochfeldverschobene Banden der Brückenkopfprotonen (Abb. 4, 6).

91a, das dritte Quadricyclan-Derivat in Schema 16, entstand neben 89a und 90a als Hauptprodukt, wenn 54a mit dem BuLi-TMEDA-Komplex metalliert und anschließend mit Methylbro-

Schema 16:



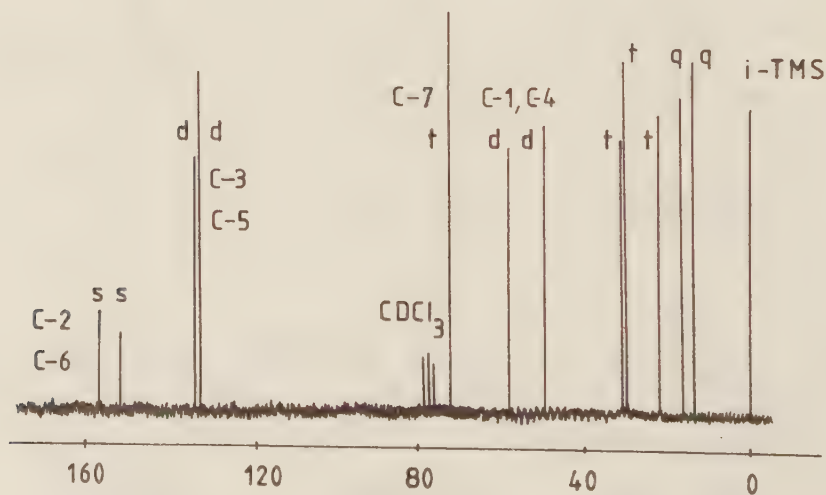
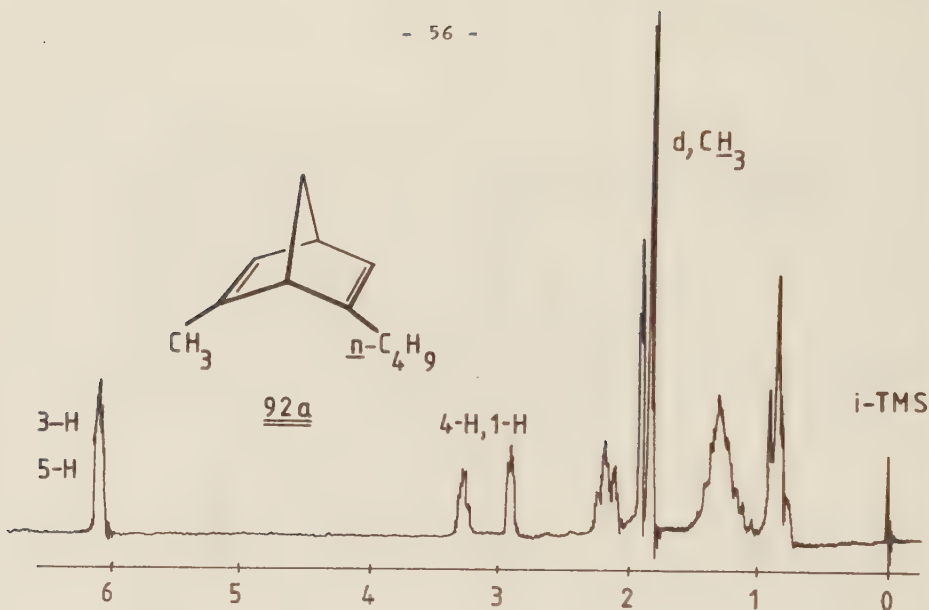


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 92a in CDCl_3 .

Abb. 5: ^{13}C -NMR-Spektrum von 92a in CDCl_3 .

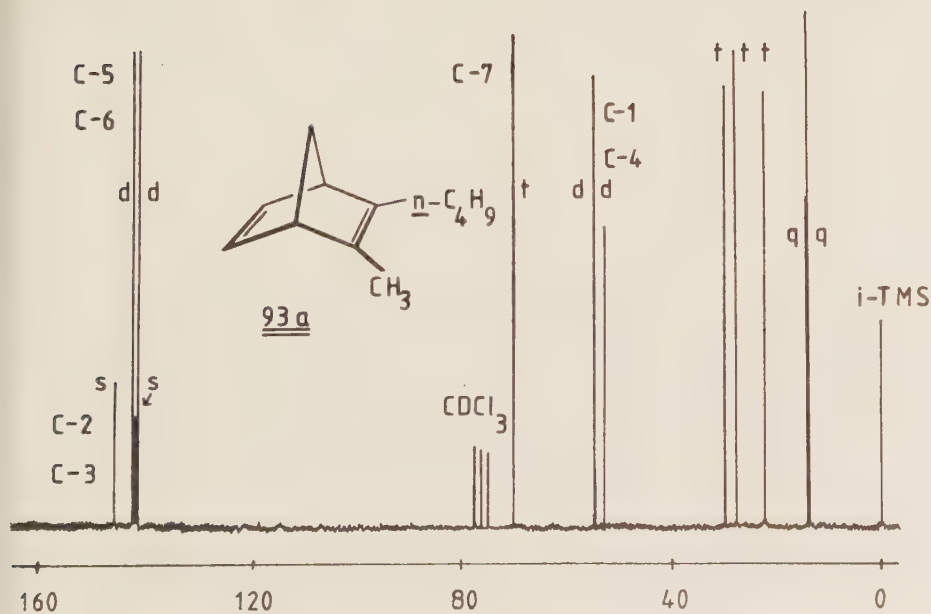
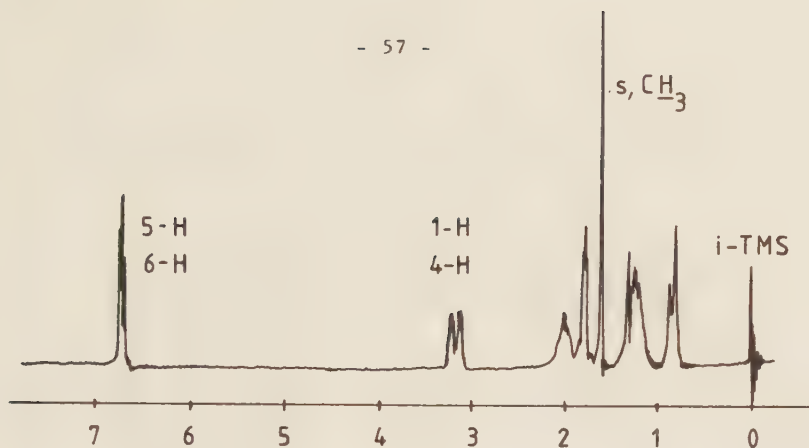


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von 93a in CDCl_3 .

Abb. 7: ^{13}C -NMR-Spektrum von 93a in CDCl_3 .

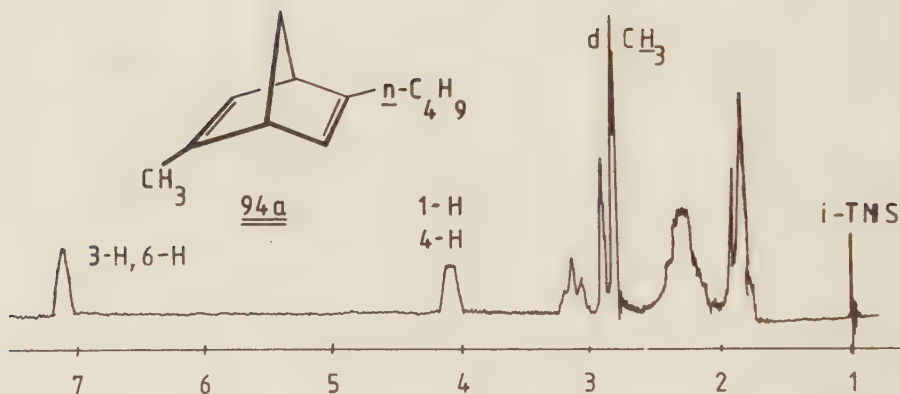
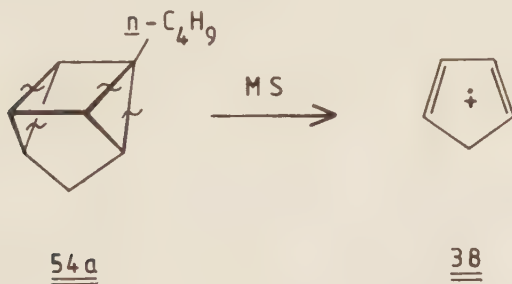


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 94a in CDCl_3 .

mid umgesetzt wurde. Die Gesamtausbeute der drei isomeren n-Butyl-methylquadracyclane betrug 25 %. Das Verhältnis der Produkte 89a, 90a und 91a wurde nach Isomerisierung zu 92a, 93a und 94a zu 1:1:1.7 bestimmt. 94a konnte durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum, das sich von denen der Verbindungen 92a und 93a deutlich unterschied, belegte die Struktur (Abb. 8).

Wenn man nach der Umsetzung von 14 mit BuLi mit D_2O arbeitete, entstand ebenfalls ein Produktgemisch. Im Gegensatz zu den methylierten Derivaten 92a und 94a lassen sich die in 5- oder 6-Position deuterierten n-Butylnorbornadiene 92b und 94b im ^1H -Kernresonanzspektrum nicht unterscheiden.

Nach den Ergebnissen der Methylierung ist anzunehmen, daß auch hier nur 89b und 90b entstanden, nicht jedoch 91b.

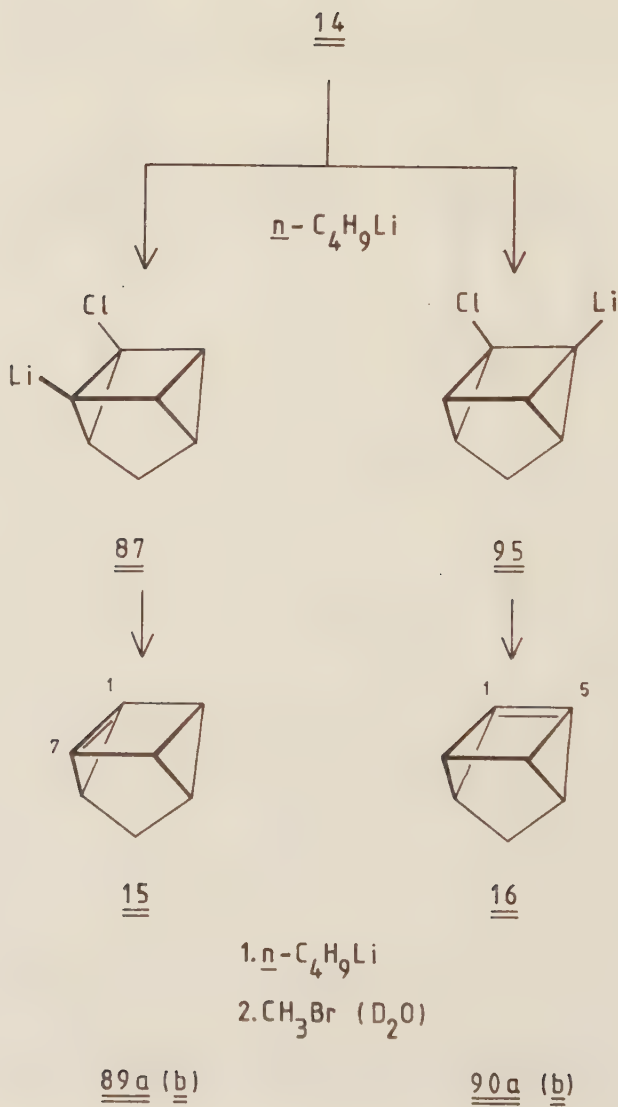


Das einer Cyclopentadien-Einheit entsprechende Fragment 38 im Massenspektrum sollte für 89b einen Peak bei 67, für 90b bei 66 ergeben. Aus den Intensitäten, die mit denen der Peaks bei 66 und 65 in nicht deuteriertem 54a korrigiert wurden, und aus dem integrierten ^1H -NMR-Spektrum des Norbornadien-Gemisches ergab sich, daß 92b und 93b in einem Verhältnis von 82:18 standen. Dieser Wert lieferte für die Überwiegende Beteiligung der Zentren C-1 und C-7 gegenüber den Zentren C-1 und C-5 eine klarere Aussage als die Methylierung. Die Deuterierung verlief bei allen in dieser Arbeit untersuchten Quadricyclyllithium-Verbindungen quantitativ; dies galt keineswegs für Umsetzungen mit Methylbromid. Die Methylierung gestattete andererseits durch die leichte Charakterisierung von 92a, 93a und 94a die eindeutige Bestimmung, welche C-Atome an der Reaktion beteiligt waren.

Die Mechanismen I, II und III (Schema 15) können die oben dargelegten Befunde nicht erklären. Diese folgen zwanglos aus dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus IV, der für das Quadricyclan-Gerüst in Schema 17 dargestellt ist.

Das Chloratom steigert in 14 die Aciditäten der Protonen an C-5 und C-7. Die Einwirkung einer starken Base führt über

Schema 17:



87 und 95 zu den als Zwischenstufen auftretenden Dehydroquadricyclanen 15 und 16. Diese werden durch einen Basenüberschuß abgefangen; mit BuLi entstehen nach Aufarbeitung mit Methylbromid oder D₂O die Derivate 89 und 90.

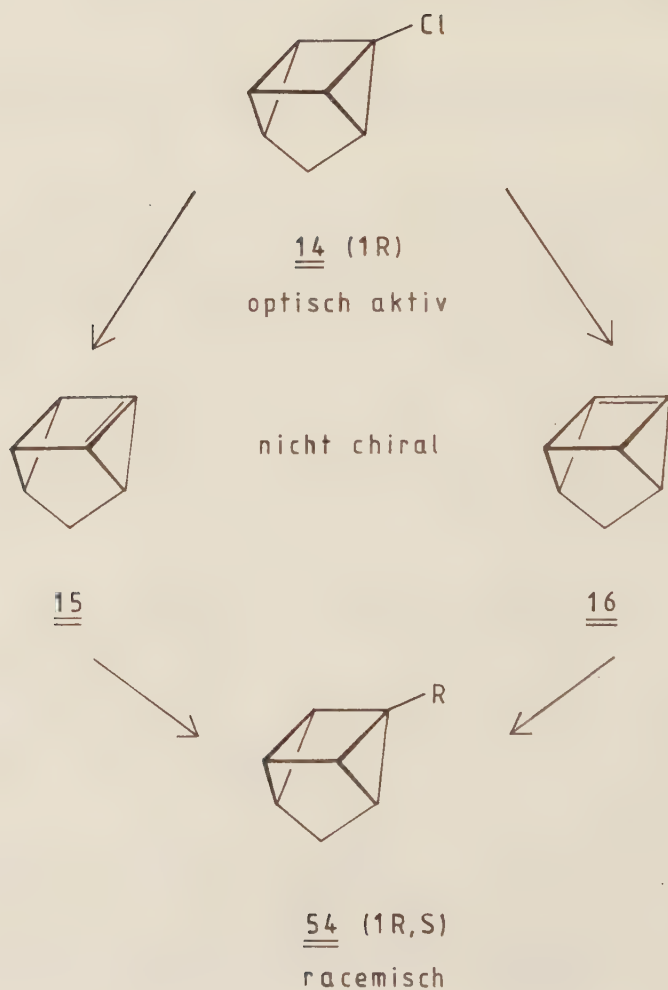
IX. Optisch aktives 1-Chlorquadricyclan als mechanistische Sonde

1-substituierte Quadricyclane besitzen in C-1 ein Chiralitätszentrum. Dies eröffnet die Möglichkeit, weitere Evidenz für das Auftreten der stark gespannten und hochreaktiven Dehydroquadricyclane 15 und 16 in nukleophilen Substitutionsreaktionen zu gewinnen. Optisch aktives 14 wird in eine der erprobten Reaktionen eingesetzt. Die Olefine 15 und 16 sind nicht chiral: die der Lithiumchlorid-Eliminierung folgende Addition eines Nukleophils an ein freies reaktives Teilchen sollte mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beiden möglichen Orientierungen erfolgen. Die Reaktion müßte nach wäßriger Aufarbeitung also das Racemat des Substitutionsproduktes 54 liefern (Schema 18).

Das in Schema 18 angedeutete Experiment schränkt jedenfalls die mechanistischen Möglichkeiten (Schema 15) drastisch ein. Die Reaktionswege I-III laufen entweder unter Retention oder Inversion der Konfiguration ab. Optische Aktivität des Endprodukts 54 wäre mit dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus IV über 15 und 16 völlig unvereinbar. Andererseits wäre die Bildung von racemischem 54 eine starke Stütze für diese symmetrischen Zwischenstufen.

Die Untersuchung des sterischen Ablaufs von Reaktionen gehört zu den klassischen Methoden organischer Reaktionsmechanistik. Aus der Vielzahl dokumentierter Beispiele sei hier eines aus jüngster Zeit herausgegriffen, das der in Schema 18 angedeuteten Problematik nahe verwandt ist: Gass-

Schema 18:



man und Valcho sahen in der weitgehenden Racemisierung bei der Umsetzung von optisch aktivem 2-Chlornorbornen mit BuLi einen klaren Hinweis auf das Überwiegende Auftreten von Norbornin als Zwischenstufe ¹⁵¹.

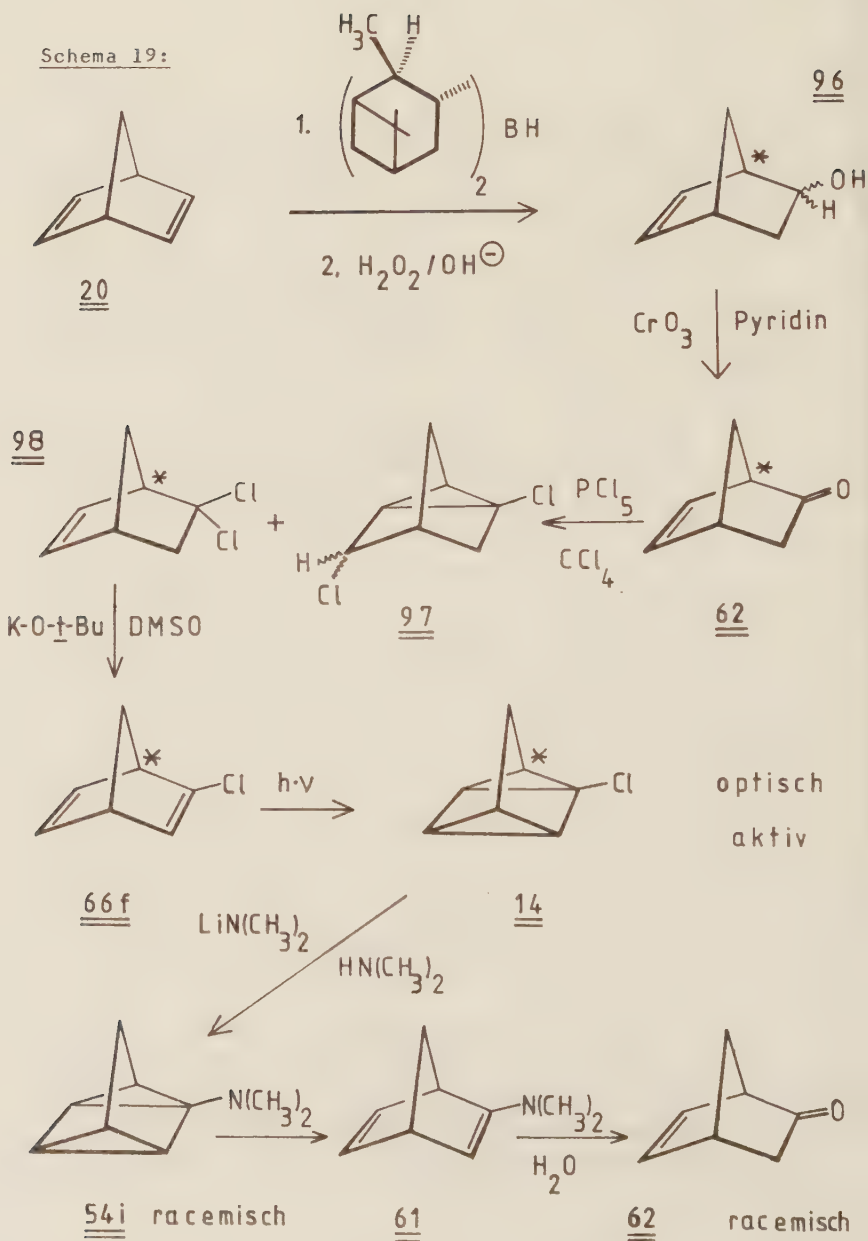
Die experimentelle Durchführung erfordert kein optisch reines 14 als Startmaterial. Ein Enantiomerenüberschuß genügt, der die Analyse im Polarimeter gestattet. Drei Wege kommen für die Darstellung der optisch aktiven Chlorverbindung 14 in Betracht:

1. Bei der Norbornadien-2-carbonsäure oder der Quadricyclan-1-carbonsäure sollte die Enantiomerentrennung möglich sein. Allerdings scheint es uns wenig aussichtsreich, anschließend Chlor über eine Abbaureaktion einzuführen ¹⁵²⁻¹⁵⁵.

2. Bei der Metallierung von Quadricyclan mit BuLi in Gegenwart eines optisch aktiven Hilfsstoffes könnte optische Induktion auftreten. Nach der Umsetzung der Lithiumverbindung mit 4-Toluolsulfonsäurechlorid läge ein Enantiomer von 14 im Überschuß vor. Ähnliche Verfahren sind bekannt ^{156,157}. Seebach und seine Gruppe erzielten bei der Synthese von Alkoholen gute Erfolge mit (S,S)-(+)-2,3-Dimethoxy-N,N',N'-tetramethyl-1,4-butandiamin ¹⁵⁸. Die Verwendung dieses gut zugänglichen Komplexbildners anstelle von TMEDA bot sich deshalb an. In mehreren Versuchen unter variierten Bedingungen gelang uns aber mit dem BuLi-(S,S)-(+)-2,3-Dimethoxy-N,N',N'-tetramethyl-1,4-butandiamin-Komplex keine Metallierung des Quadricyclans: das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

3. Ausgehend von Norbornadien liefert eine Mehrstufensynthese optisch aktives 14 mit hinreichendem Enantiomerenüberschuß. Schema 19 schildert die Reaktionssequenz und die anschließende nukleophile Substitution. Unsere Planung war so angelegt, daß die Drehwerte vor und nach der Reaktion an

Schema 19:



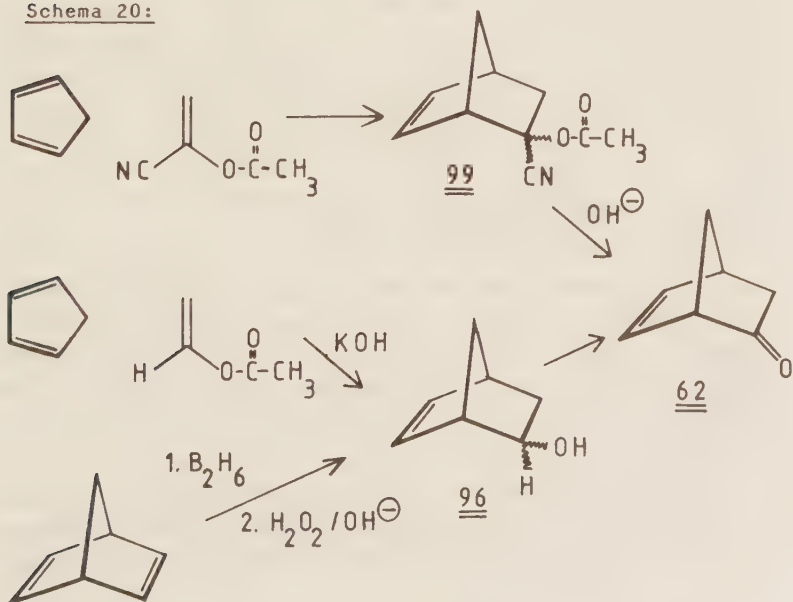
der gleichen Verbindung gemessen werden konnten, deren optisches Verhalten bekannt ist: an Norborn-2-en-5-on 62 ¹⁵⁹. Die Schritte ausgehend von 62 wurden zunächst an racemischem Material ausgearbeitet, das leichter zugänglich ist.

1. Synthese der Ausgangskemikalien

1.1. Racemisches Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on

Wenn man α -Acetoxyacrylnitril als Keten-Synthon mit Cyclopentadien umsetzt, liefert die alkalische Aufarbeitung zu 51 % das Keton 62 ^{160,161}. Die Oxidation des Alkohols 96 ist die geläufigere Alternative. Auch wir beschriften diesen Weg, mußten allerdings Literatursynthesen leicht modifizieren (Schema 20).

Schema 20:



Der Alkohol 96 ist zugänglich durch Addition von Vinylacetat an Cyclopentadien und anschließendes Verseifen des Produkts mit methanolischer KOH-Lösung ^{162,163}. Das bicyclische Acetat entsteht als exo/endo-Gemisch von zweifelhafter Reinheit zu 41-43 % ¹⁶⁴. Auch die bequemere Hydroborierung von Norbornadien liefert zu 45 % 96 im exo/endo-Verhältnis von 88:12 ^{165,166}.

Für die Oxidation mit Kaliumdichromat in Eisessig/Schwefelsäure ¹⁶² oder mit Chrom(VI)oxid in Eisessig ¹⁶⁴ sind keine Ausbeuten angegeben. Wir mußten in der Tat feststellen, daß beide Methoden nur wenig 62 neben Verunreinigungen und viel Ausgangsmaterial ergaben. Die Methoden mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin (54 oder 70 %) ^{167,168}, die wir nutzten, und die Oppenauer-Oxidation ^{167,169} erweisen sich als überlegen. Die direkte Oxidation des Borans ¹⁷⁰ anstelle des Alkohols führt zu etwa gleichen Teilen zu 62 und 3-Nortricyclanon ¹⁷¹.

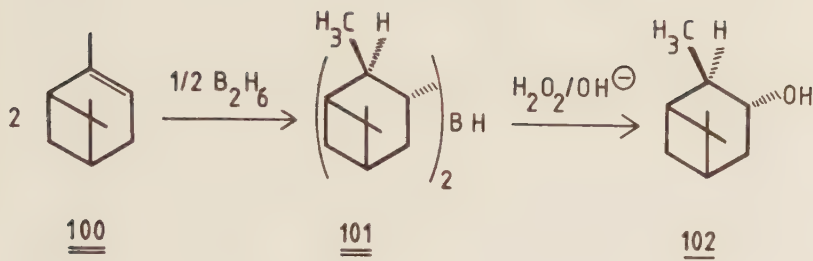
Eine Reinigung des Alkohols 96 war nicht notwendig. Der Chrom(VI)oxid-Pyridin-Komplex wurde nach Literaturangaben bereitet ^{172,173}. Die Ausbeute über beide Stufen entsprach den für gereinigtes 96 angegebenen Werten ¹⁶⁸.

1.2. Optisch aktives Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on

1.2.1. Literaturergebnisse

Die Hydroborierung von α -Pinen 100 liefert Diisopinocampheylboran 101. Die Verbindung wird in Diglyme leicht gebildet, in THF, worin sie sich besser löst, nur mit einem Überschuß an α -Pinen. Die oxidative Aufarbeitung führt zum Isopinocampheol (3-Hydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.3.1]heptan 102) ¹⁷⁴⁻¹⁷⁶.

Mit optisch aktivem α -Pinen ist in 101 ein optisch aktives Dialkylboran zugänglich. Das Reagens besitzt die bemerkenswerte Fähigkeit, geeignete, prochirale Olefine asymme-



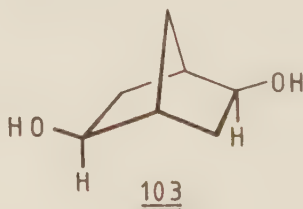
trisch zu hydroborieren. Die vielfach erprobte Reaktion liefert bei der Synthese von Alkoholen hohe Werte der optischen Induktion ^{166,176-181}.

Mislow und Berger ¹⁵⁹ erkannten und nutzten die Möglichkeit, optisch aktives Norbornenon 62 mit Hilfe von 101 darzustellen. Sie erhielten mäßige Ausbeuten. Der Alkohol wurde als Acetat zu 15 % aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Erst wiederholte fraktionierende Destillation lieferte sauberes Produkt. Die Reduktion des Esters mit $LiAlH_4$ ergab 61 % 96. Die Oppenauer-Oxidation zu 62 gelang nur zu 16 %; die Gesamtausbeute lag also deutlich unter 1.5 %. Kürzlich wurde die Oxidation des optisch aktiven Alkohols 96 mit Coreys Reagens (Pyridiniumchlorochromat) beschrieben (24 %) ^{140,182}.

Die optische Reinheit des durch Hydroborierung gewonnenen Alkohols 96 wurde mehrfach bestimmt. Mislow und Berger führten ihn durch katalytische Hydrierung in exo-Norborneol über, dessen Maximaldrehwert bekannt war ¹⁸³. Sie fanden für 96 und damit das Keton 62 einen Enantiomerenüberschuß (ee) von 48 %. NMR-Messungen am endo-Norbornenyl-O-Methylmandelat ergaben 45.2 % ee ¹⁸⁴. Pak stellte am (R)-(+)- α -methoxy- α -trifluormethylphenylacetat von 96 48 % ee fest ¹⁸⁵.

1.2.2. Synthese von optisch aktivem Norborn-2-en-5-on

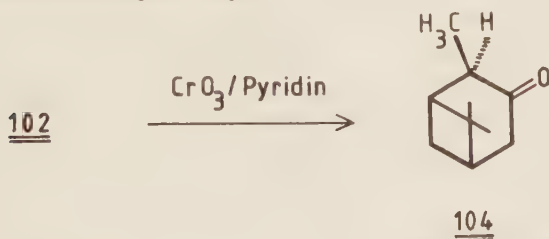
Die Literatur bietet Eintopf-Vorschriften für asymmetrische Hydroborierungen an ¹⁵⁹. Wir konnten durch geänderte Reaktionsbedingungen die Ausbeuten steigern. Es erwies sich als günstig, zunächst das Boran 101 herzustellen. Diboran wurde aus Bortrifluorid-Diethyletherat und Natriumboratan in Diglyme erzeugt ^{186,187}, das nach vorsichtiger Hydrolyse redestilliert wurde ¹⁸¹. Man leitete den kontinuierlichen Gasstrom in die THF-Lösung eines Überschusses an (+)- α -Pinen und erhielt so ein Reagens ohne anorganische Verunreinigung, das sich gut aufschlännen ließ und zu Norbornadien gegeben wurde. Um die doppelte Hydroborierung von 20 gering zu halten, arbeitete man mit einem fast 1.5-fachen Überschuß des Diens. Dennoch konnte nach der Aufarbeitung aus der wäßrigen Phase Dialkohol isoliert werden. Das umkristallisierte Material war reines 2-exo-5-syn-Bicyclo[2.2.1]heptandiol (103), das einen deutlich anderen Schmelzpunkt aufweist als die exo-anti- und endo-syn-Isomeren ¹⁸⁸⁻¹⁹¹.



In den organischen Auszügen fand man Norbornadien, etwas α -Pinen, (-)-Isopinocampheol 102 und den gewünschten Alkohol 26. Die beiden Olefine und der größte Teil von 102 konnten leicht durch fraktionierende Destillation abgetrennt werden. Eine völlige Reinigung des optisch aktiven 26 erwies sich nicht als notwendig; sie war ohnehin an unserem Zielmolekül 62 besser durchzuführen.

Die Ausbeute an 96 ließe sich wahrscheinlich durch Erhitzen des Reaktionsgemisches nach dem Zutropfen des Borans noch steigern. Es ist aber zu befürchten, daß dabei die Enantioselektivität der Synthese eingeschränkt wird. Die Energiebarriere des höherliegenden diastereomeren Übergangszustandes bei der Hydroborierung kann nun leichter überwunden werden.

Die Oxidation wurde ganz ähnlich durchgeführt wie bei racemischem Material. Gleichzeitig wurde 102 in 104 übergeführt, das destillativ leicht abzutrennen war. Das Keton 62, das etwa mit gleichem ee anfiel wie bei Mislow und Berger ¹⁵⁹, wurde für die Drehwertbestimmung und die folgenden Experimente durch mehrfache Destillation über eine Spaltrohrkolonne gereinigt.

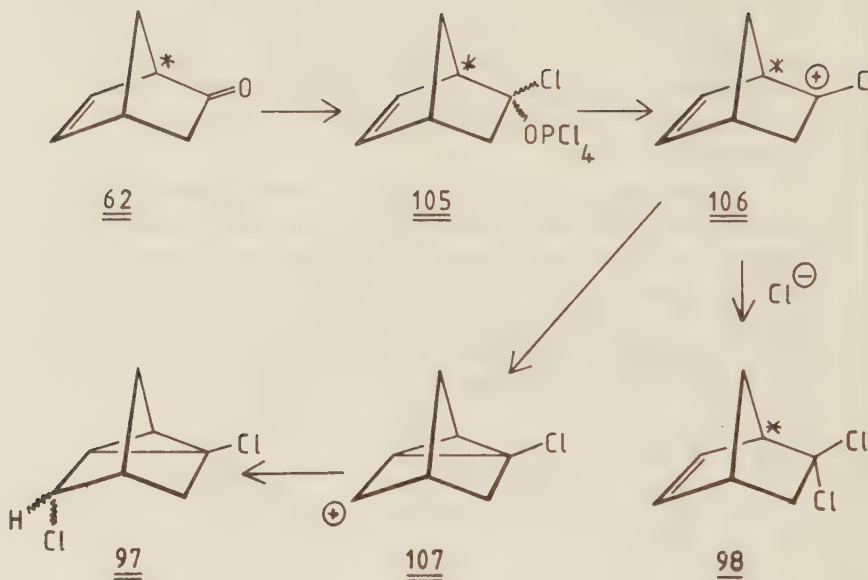


1.3. Chlorierung des Norborn-2-en-5-ons

5,5-Dichlornorbornenon 98 wird normalerweise, wie die meisten Norbornen-Derivate ¹⁹², durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit der entsprechenden Olefinkomponente gewonnen ¹⁹³⁻¹⁹⁵. Die Chlorierung von 62 mit Phosphorpentachlorid (PCl_5) schien uns eine Alternative. Sie allein kann zu optisch aktivem Material führen, wenn 62 mit einem ee eingesetzt wird.

Die Chlorierung aliphatischer Aldehyde und Ketone mit PCl_5 , die zu geminalen Dichlorverbindungen führt, ist eine

Schema 21:



Standardmethode. Sie wurde allerdings selten auf mehrcyclische Systeme angewendet. Die Umsetzung des Camphers, der das Norbornan-Gerüst enthält, liefert ein Gemisch verschiedener Dichloride ^{196,197}. 2,2-Dichlorcamphan entsteht nur bei tiefen Temperaturen und mit reinstem PCl_5 als Hauptprodukt neben gerüstumgelagerten Verbindungen ¹⁹⁸⁻²⁰⁰.

PCl_5 reagiert selektiv mit der Carbonylgruppe; Addition an die Doppelbindung ist nicht zu befürchten ²⁰¹. Wohl aber sind Umlagerungen auch bei der Chlorierung von 62 zu erwarten. Der Chlorierungsmechanismus läuft vermutlich in vielen Fällen über kationische Zwischenstufen ^{202,203}. Die rasche Umlagerung von Norbornylkationen ist gut untersucht ²⁰⁴. Alle denkbaren Reaktionswege führen im Fall von 62 zu den zwei

diastereomeren 1,3-Dichlortricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptanen 97, wie dies Schema 21 exemplarisch beschreibt.

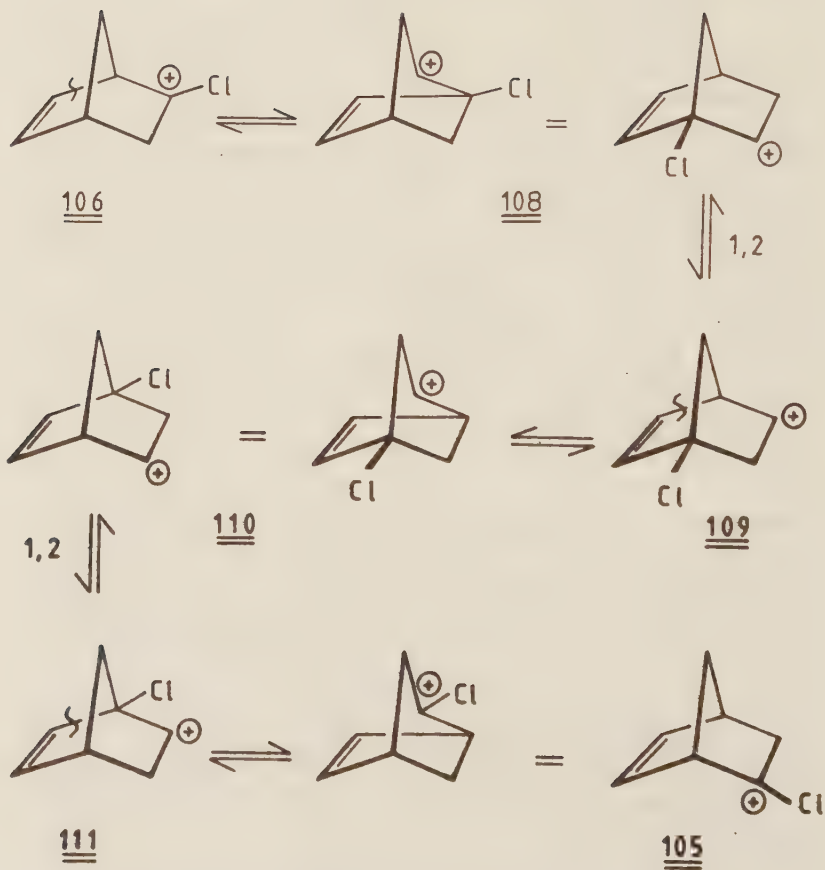
1.3.1. Der Erhalt der optischen Aktivität bei der Chlorierung

Die Aussagekraft des in Schema 19 dargestellten Experiments beruht wesentlich darauf, daß bei der Überführung des optisch aktiven Norbornenons 62 in das 5,5-Dichlornorbornen 98 keine Racemisierung eintritt. Für 98, 66f und 14 sind die Drehwerte der reinen Enantiomeren unbekannt und sicher nicht leicht zu bestimmen. Beim Durchspielen der mechanistischen Möglichkeiten für eine Racemisierung von 98 unter den angewendeten Reaktionsbedingungen wird sofort klar, daß ein solcher Prozeß als außerordentlich unwahrscheinlich eingestuft werden muß (Schema 22).

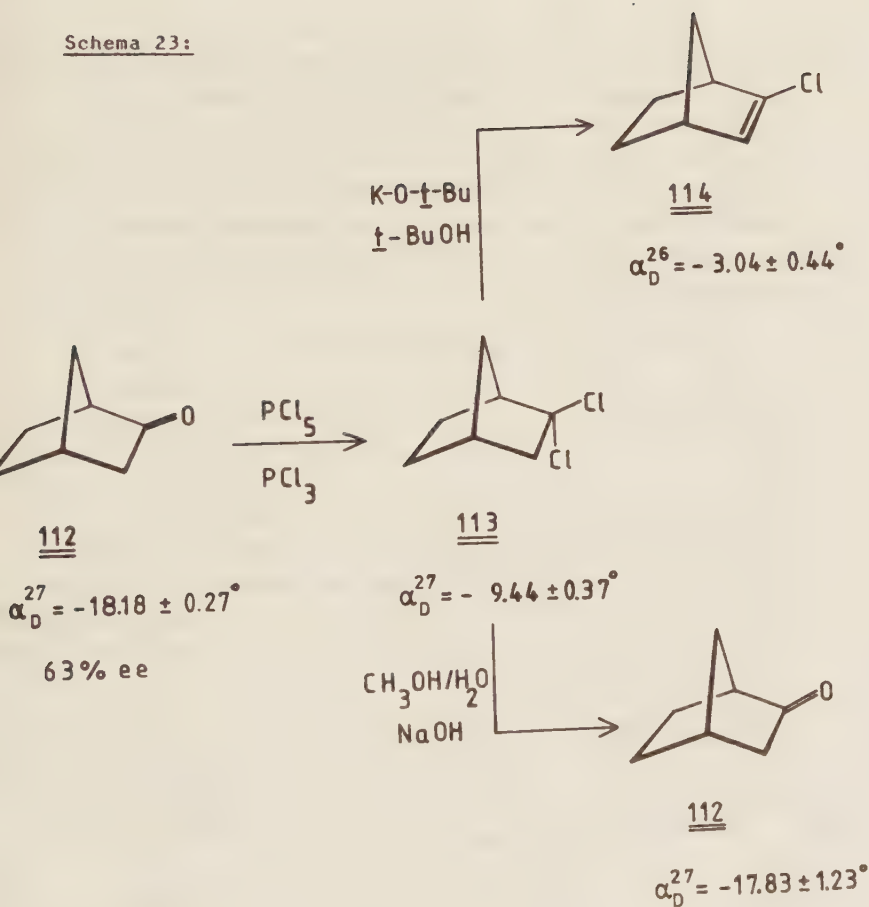
Ein Inversionsmechanismus für 98 verlangt das Brechen dreier C-C-Bindungen jeweils unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaars und zwei 1,2-H-Verschiebungen, die alle in der richtigen Richtung und Reihenfolge ablaufen müssen. Ein solcher Ablauf ist, zumal unter den bei der Chlorierung von 62 gewählten Bedingungen in einem unpolaren Lösungsmittel, ganz unrealistisch ²⁰⁴. Daß neben 97 nur das geminale Dichlorid 98 isoliert wurde, unterstreicht, wie unwahrscheinlich eine Umlagerung über die Ionen 108, 109, 110 und 111 ist. Auch ein abweichender Chlorierungsmechanismus hätte keinen Einfluß auf die Aussage, daß Racemisierung bei der Bildung von 98 nicht eintreten kann. Das Keton 62 und alle sich daraus für die Umsetzung mit PCl_5 ableitenden Zwischenstufen besitzen durch die fixierte Doppelbindung und einen Substituenten an C-5 eine feste konfigurative Verankerung.

Literaturergebnisse unterstützen diese Überlegungen nachhaltig: McDonald und Steppel bewiesen, daß bei der Chlorierung des Norbornanons 112 mit $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$ keine Racemisierung auftritt ²⁰⁵ (Schema 23).

Schema 22:



Schema 23:



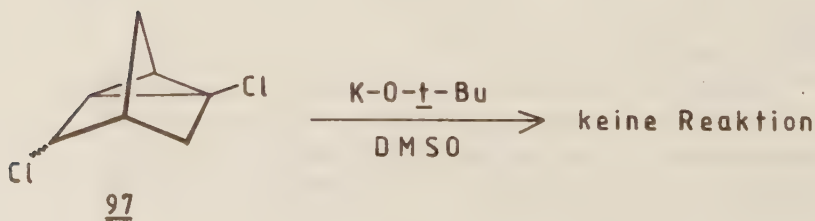
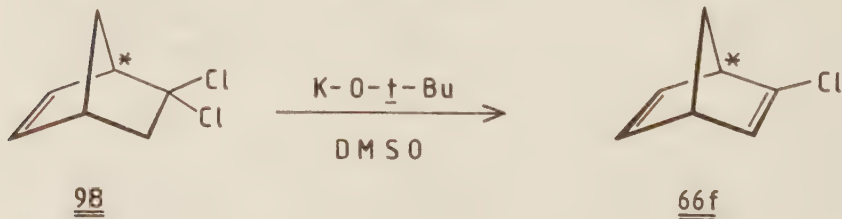
1.3.2. Durchführung der Umsetzung

Der Verlauf der Chlorierungen hängt stark ab von der Qualität des verwendeten PCl_5 ²⁰¹. Wir reinigten das 98-proz. Reagens nach Literaturmethoden durch Sublimation ²⁰⁶. Die Reaktion mit 62 lieferte unter Eisbad-Kühlung nur mäßige Aus-

beuten der Endprodukte 97 und 98, deren Verhältnis sich bei höheren Temperaturen nur wenig änderte. Dagegen war ein starker Einfluß der PCl_5 -Konzentration auf das Verhältnis von 97 und 98 festzustellen. Man erhielt mit wenig Lösungsmittel hauptsächlich das Umlagerungsprodukt 97. Das Verhältnis verschob sich bei größerer Verdünnung zugunsten von 98. Die Zutropfrichtung beeinflusste die Produktverteilung nicht.

1.4. Optisch aktives 2-Chlornorbornadien

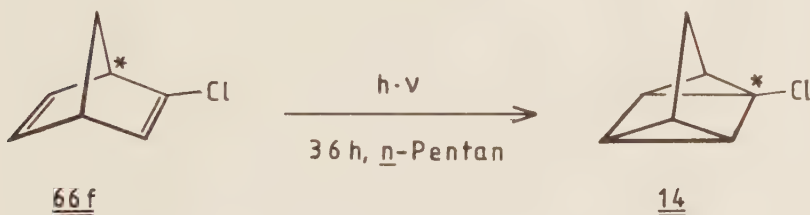
Viele geminale Dichloride mit einem Wasserstoffatom in der Nachbarstellung spalten spontan Chlorwasserstoff ab ²⁰¹. Das entsprechende Vinylchlorid entsteht häufig bereits bei der PCl_5 -Behandlung des Ketons als Neben- oder Hauptprodukt. Im vorliegenden Fall trat Olefinbildung aus 98 nicht sofort ein. Sie kann hier nur 66f liefern, da die Abstraktion des Protons an C-4 ein energiereiches Brückenkopfolefin ergäbe. Aus dem gleichen Grund ist 97 unter Eliminierungsbedingungen stabil. Auch die Produkte der Campherchlorierung eliminieren unterschiedlich leicht ²⁰¹.



Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 98 gelang leicht mit K-O-t-Bu in DMSO. Da 97 unverändert blieb, konnte 66f durch Destillation über eine Drehbandkolonne rein gewonnen werden.

1.5. Die Bestrahlung von 2-Chlornorbornadien

Die photochemische Cyclisierung von 66f erfolgte in sorgfältig gereinigtem und entgastem n-Pentan unter Stickstoffatmosphäre. Längere Bestrahlungszeiten als zwei Tage führten ebenso wie höhere Konzentrationen und nicht völliger Luftausschluß zur Polymerisation; 14 ist nur mäßig photostabil.



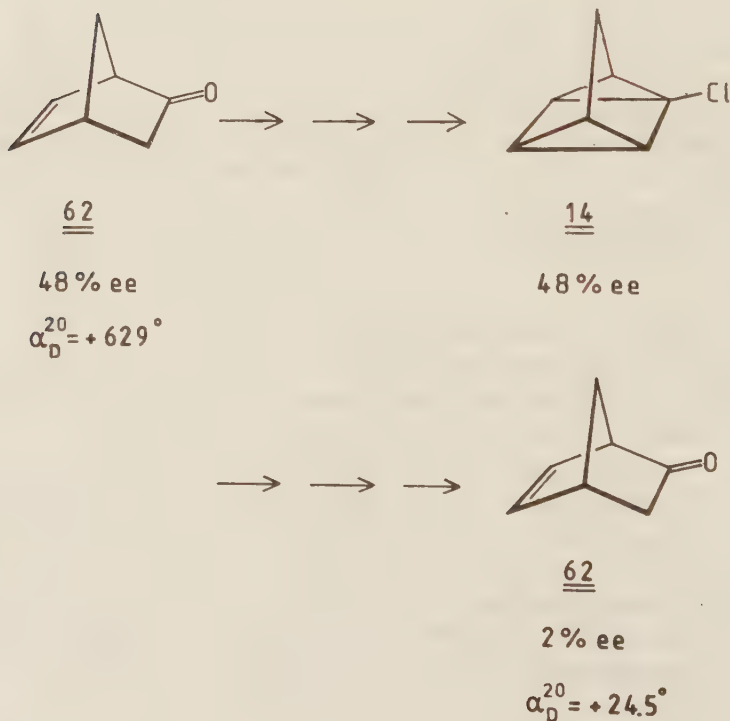
2. Die nukleophile Substitution an optisch aktivem 1-Chlorquadricyclan

Ausgehend vom Chlorid 14 bereitete die in Schema 19 angegebene Reaktionsfolge keine Schwierigkeiten.

Für das in die Chlorierung mit PCl_5 eingesetzte Keton 62 wurde α_D^{20} zu $+629^\circ$ bestimmt (c 1.7791, CCl_4). Dieser Wert entspricht in der Größenordnung Angaben, die Mislow und Berger¹⁵⁹ sowie weitere Autoren^{184,185} für auf ähnliche Weise erzeugtes optisch aktives 62 machten. Wir dürfen also auch für unser Ausgangsmaterial etwa 48 % ee annehmen. Wie oben ausführlich dargelegt wurde, bleibt dieser ee bei der Chlo-

rierung von 62 zweifellos erhalten. Auch bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem geminalen Dichlorid 98 zu 66f und bei der Photocyclisierung dieses Diens ist keine realistische Möglichkeit der Racemisierung ersichtlich.

Für unser optisch aktives Chlorid 14 betrug der ee also ebenfalls etwa 48 %. Das Material wurde bei -78°C bis Raumtemperatur mit Lithiumdimethylamid in THF umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung erhielt man direkt Norbornanon 62 (Schema 10), dessen α_{D}^{20} nun $+24.5^{\circ}$ betrug (c 1.7870, CHCl_3).

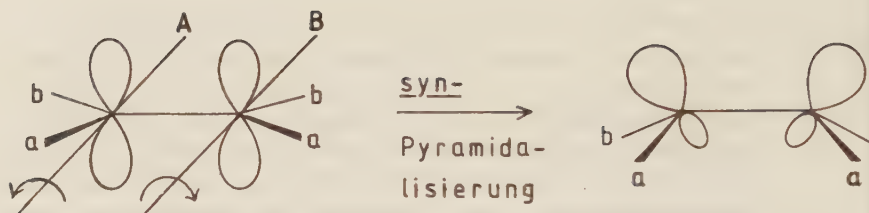


Im Verlauf der nukleophilen Substitution an 14 war also fast völlige Racemisierung eingetreten; der ee lag nun nur noch im Bereich von 2 %. Eine Racemisierung bei der thermischen Ringöffnung von 54i zum Enamin 61 erscheint jedenfalls ausgeschlossen; auch für die Hydrolyse von 61 zum Keton 62 ist der Verlust optischer Aktivität nicht vorstellbar. Eine genaue Untersuchung aller Probleme, die zunächst die Bestimmung der Drehwerte der reinen Enantiomeren von 66f und 14 erfordert, ist zweifellos schwierig und umfangreich und ging über den Rahmen dieser Arbeit weit hinaus. Schon die aufwendige Synthese von optisch aktivem 14 gestattete uns keine solchen Experimente.

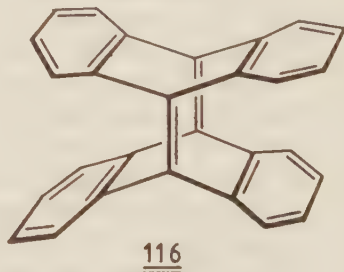
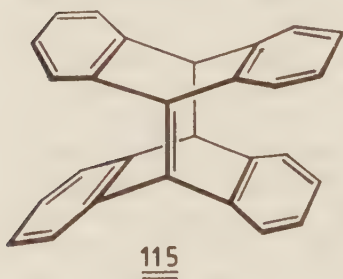
Das hier dargestellte Ergebnis reiht sich nahtlos den Befunden an, die für die Umsetzung von 14 mit Lithiummethylothiolat und BuLi erarbeitet wurden. Hatten wir dort festgestellt, daß die nukleophile Substitution an 14 über durch eine starke Base generierte Zwischenstufen verläuft, an denen die Zentren C-1 und C-7 bzw. C-1 und C-5 beteiligt sind, so erlaubt die fast völlige Racemisierung im Verlauf der Reaktion weitere Aussagen über die Natur der intermediär auftretenden reaktiven Teilchen. Die einzig denkbaren nicht chiralen Zwischenstufen sind nämlich die symmetrischen Dehydroquadricyclane 15 und 16, für die sich angesichts der experimentellen Resultate keine vernünftige Alternative angeben läßt. Die Summe der von uns gesammelten Befunde zur Mechanistik der nukleophilen Substitution an 14 erlaubt keine andere Interpretation als die Aussage, daß sie über die Brückenkopfolefine 15 und in untergeordnetem Maße 16 abläuft (Schema 18).

3. 1,7-Dehydroquadricyclan

Die beiden Dehydroquadricyclane 15 und 16 sind syn-pyramidalisierte ²⁰⁷ Brückenkopfolefine, bei denen die 2p-C-Basisorbitale und die Substituenten der olefinischen C-Atome im Gegensinn um zwei Achsen A und B gedreht sind.



Olefine dieses Bindungstyps sind seit einigen Jahren bekannt: 115, 116 und 117 wurden isoliert.^{208,209}; 118 tritt als reaktive Zwischenstufe auf²¹⁰. Auch Norbornen und Norbornadien besitzen wahrscheinlich schwach pyramidalisierte Doppelbindungen²¹¹. Dehydrobenzol und die Cycloalkine mit Ringgrößen zwischen 5 und 9 enthalten das gleiche Orbitalssystem als Teil einer C-C-Dreifachbindung¹⁵⁰.



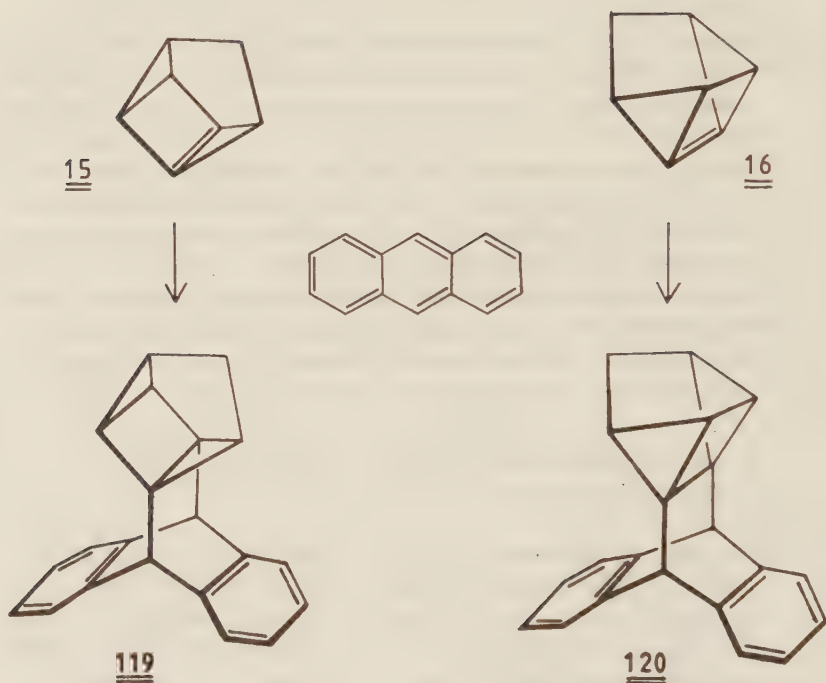
Theoretische Untersuchungen sagen für das Bicyclo[1.1.0]-but-1(3)-en (2) und das Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en (11) nichtebene Strukturen mit pyramidalisierter Olefinbindung voraus ¹⁷. Ein experimenteller Nachweis für die Stammkörper steht noch aus. Die Bicyclopenten-Einheit 11 ist im Dehydroquadracyclan 15 in ein mehrcyclisches Ringsystem eingebaut, in dem die planare Anordnung unmöglich ist. Die theoretischen Befunde deuten immerhin an, daß die erzwungene Pyramidalisierung des Olefinsystems in 15 keine zusätzliche Spannung in das Molekül induzieren sollte. Die Einführung der C-C-Doppelbindung in den carbocyclischen Dreiring ist dennoch mit einer beträchtlichen Zunahme der Spannungsenergie verbunden. Die Ringspannung des Cyclopropans beträgt 27 kcal/mol, jene des Cyclopropens 53.7 kcal/mol ²¹². Die Bindungsverhältnisse in 15 lassen sich denen in 3 vergleichen ²¹³.

X. Cycloadditionen des Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-hept-1(7)-ens

Das bei der Behandlung von 14 mit einer starken Base intermediär auftretende Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en-Derivat 15 sollte sich als reaktive Zwischenstufe in Abwesenheit eines Nukleophils mit cis-konfigurierten 1,3-Dienen in Diels-Alder-Reaktionen abfangen lassen. Zur Erzeugung des Olefins in Gegenwart des Abfängers bieten sich nicht nukleophile Amidbasen wie LDA und LTMP an.

Die nukleophilen Austauschreaktionen an 14 zeigten, daß diesem Molekül im Prinzip zwei Wege der Eliminierung von Chlorwasserstoff offenstehen. Dementsprechend muß bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 14 in Gegenwart von 1,3-Dienen mit dem Auftreten zweier Diels-Alder-Addukte gerechnet werden, die sich vom 1,7-Dehydroquadracyclan 15 und dem 1,5-Dehydroquadracyclan 16 ableiten. Schema 24 zeigt das Entstehen der beiden möglichen Anthracen-Addukte 119 und 120.

Schema 24:



Bereits hier sei vorweggenommen, daß ich mit allen eingesetzten 1,3-Dienen nur Addukte des 1,7-Dehydroquadricyclans 15 nachweisen und charakterisieren konnte. Die Adduktbildungen liefen aber keineswegs quantitativ ab; in allen Ansätzen waren harzartige, nicht kristalline und nichtflüchtige Produktanteile zu beobachten. Das Ausmaß der Selektivität für die Bildung der Propellane vom Typ 119 war deshalb nur im Rahmen der NMR-Genauigkeit bestimmbar, zumal die Empfindlichkeit der Produkte gegen elektrophile Reagenzien und gegenüber thermischer Belastung die Suche nach Spuren von 120 und des-

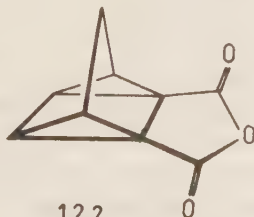
sen Analoga in den Rohmaterialien durch DC oder GC ausschloß. Immerhin ist die Annahme gerechtfertigt, daß die Anteile der 1,5-Dehydroquadricyclan-Addukte maximal 5 % betragen konnten. In keinem Fall wurden aber gesicherte Anzeichen für das Entstehen eines solchen Addukts erhalten.

Eine überzeugende Deutung dieses Phänomens ist zur Zeit nicht erkennbar. Möglicherweise wirkt bei leichten Aciditätsunterschieden von 5-H und 7-H in 14 die gegenüber BuLi schwächere Amidbase so viel rascher auf 7-H, daß nur (oder zumindest fast ausschließlich) die Position 7 deprotoniert wird ²¹⁴. Zu erwägen ist auch, ob dem 1,5-Dehydroquadricyclan 16 nicht vielleicht andere, schneller ablaufende Reaktionen als die Diels-Alder-Addition offenstehen. So könnte 16 über eine innermolekulare retro-Diels-Alder-Reaktion zu 121 umlagern und so den größten Teil seiner Spannung verlieren.

Es ging über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, solche Überlegungen experimentell nachzuvollziehen. Eine darauf ausgerichtete Suche wird in der Zukunft zweckmäßig an Modellen erfolgen müssen, bei denen durch geeignete Substitution nur Eliminierung zum 1,5-Dehydroquadricyclan 16 möglich ist. Interessant sind in diesem Zusammenhang vielleicht Befunde von Edman und Simmons, nach denen 122 bei der Thermolyse nicht das entsprechende Norbornadien, sondern unter Verlust von CO und CO₂ ausschließlich polymeres Material liefert ²¹⁵.



121



122

1. 1,7-Dehydroquadricyclan und Anthracen

Beim Einwirken der starken, nicht nukleophilen Base LTMP auf 14 in Gegenwart von Anthracen isolierte man zwei Produkte. In geringerer Menge und je nach Reaktionsbedingungen in stark wechselnder Ausbeute entstand das Enamin 63. 9,10-Dihydro-9,10-(1,7-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptano)anthracen (119) ließ sich als Hauptprodukt aus Toluol rein erhalten. Das zweite mögliche Addukt 120 wurde nicht entdeckt und konnte nach dem ¹H-NMR-Spektrum nicht in einer Ausbeute über 5 % gebildet worden sein.

Die Strukturzuordnung an 119 ergab sich eindeutig aus den analytischen und spektralen Daten. Das ¹³C-Kernresonanzspektrum dieser Verbindung besitzt besondere Aussagekraft (Abb. 9). Es zeigt die für 119 geforderten 12 Signale, deren sechs von nichtaromatischen Kohlenstoffatomen herrühren. Für 120, das Diels-Alder-Addukt von 16 und Anthracen, sollten nur fünf verschiedene Signale aliphatischer Kohlenstoffatome auftreten.

Abb. 10 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Addukts 119 mit der charakteristischen Lage der Protonen an den Brückenköpfen C-9 und C-10 bei 4.29 ppm.

Zusätzliche Sicherheit lieferte die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 11), die mit von mir vorbereitetem Material ermittelt wurde. Die Tabellen 9 und 10 enthalten ausgewählte Bindungswinkel und die C-C-Bindungsabstände.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß die beiden Brückenkopf-C-Atome C-11 und C-17 schwach invertiert sind. C-11 liegt etwa 0.05 Å außerhalb der Ebene durch C-10, C-12 und C-15. Dieses Ergebnis entspricht Befunden, die im Arbeitskreis an Bicyclo[1.1.0]buten-Addukten gemacht wurden. Solche [n.1.1]-Propellane weisen freilich viel höhere Tetraederverzerrungen auf ¹⁴.

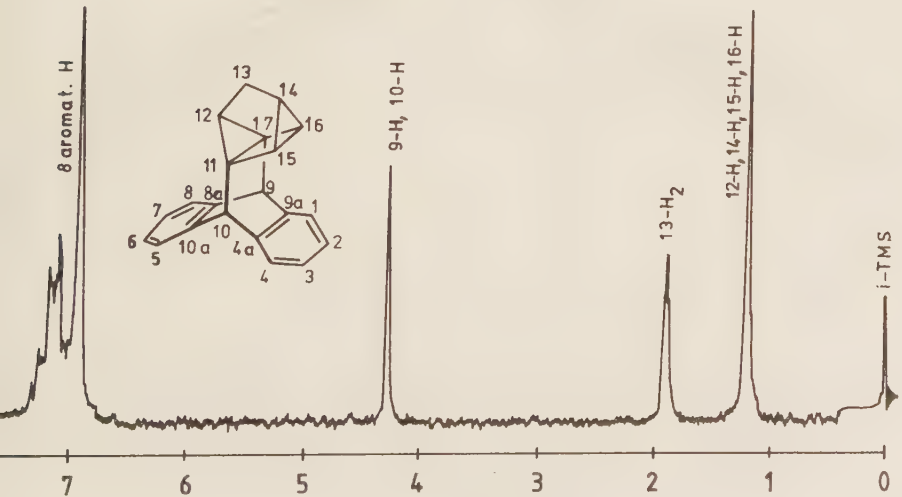
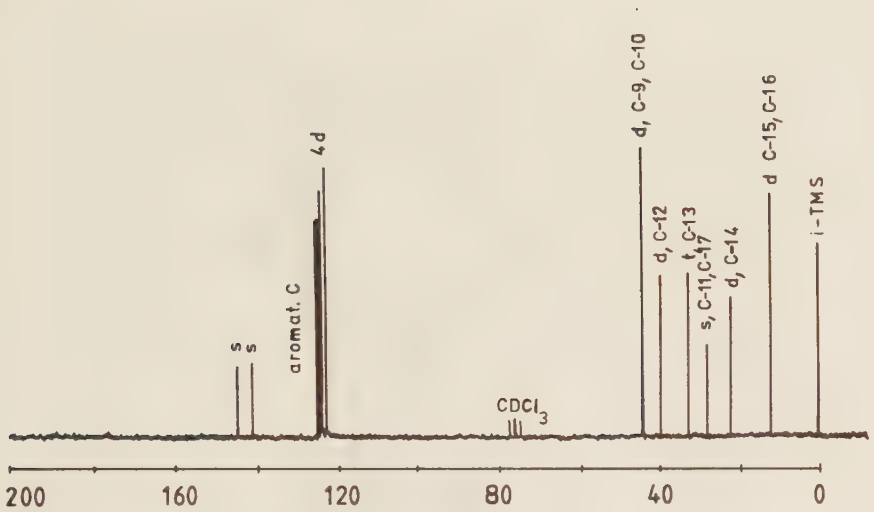


Abb. 9 (oben): ^{13}C -NMR-Spektrum von 119 in CDCl_3 , δ -Skala.

Abb. 10 (unten): ^1H -NMR-Spektrum von 119 in C_6D_6 , δ -Skala.

Tab. 9: Ausgewählte C-C-C-Bindungswinkel in 119

Winkel C-C-C	Wert (°)	Winkel C-C-C	Wert (°)
9-17-11	113	11-15-14	104
9-17-12	125	12-13-14	100
9-17-16	128	13-14-16	111
11-12-17	60	14-15-16	58
11-17-12	60	15-14-16	62
11-15-16	90	15-11-17	89

Tab. 10: C-C-Bindungsabstände in 119

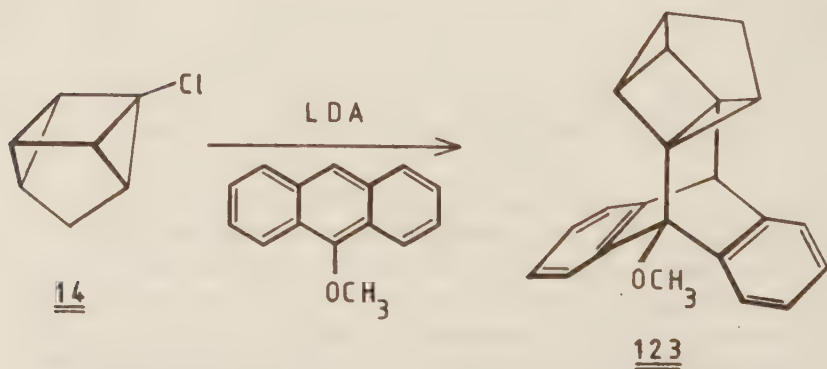
Bindung C-C	Abstand (Å)	Bindung C-C	Abstand (Å)
2-3	1.39	10-10a	1.50
3-4	1.39	10-11	1.52
4-4a	1.39	11-12	1.52
4a-9a	1.41	11-15	1.54
4a-10	1.54	11-17	1.55
5-6	1.40	12-13	1.53
5-10a	1.38	13-14	1.53
6-7	1.38	14-16	1.51
8a-10a	1.40	15-16	1.55

stufe. Die Reaktionsmechanistik erkennt jedoch Zwischenstufenbeweise durch Produktstrukturen allein nicht an ²¹⁶. Immerhin sind alle alternativen Wege, die unter Umgehung des Olefins 15 zu 119 führen könnten, durch die mechanistischen Untersuchungen der nukleophilen Austauschreaktionen so gut wie ausgeschlossen. Ein früher kurz diskutierter Radikalmechanismus, der ohnehin ohne jede Präzedenz ist ¹⁴¹, scheidet jedenfalls sicher aus.

2. 1,7-Dehydroquadricyclan und substituierte Anthracene

9-Methylantracen, das sich im Falle des Bicyclobutens 3 als geeignetes Abfangreagens erwiesen hatte, ist offensichtlich acider als 14 und deshalb für die Addition an 15 ungeeignet. Dagegen ließ sich 9-Methoxyanthracen mit Erfolg einsetzen. Schwierigkeiten ergaben sich dadurch, daß das Ausgangsmaterial nur mit Mühe und unter großen Verlusten vom Addukt 123 abgetrennt werden konnte. Die Umsetzung des Rohmaterials mit Maleinsäureanhydrid und anschließendes Auswaschen des gebildeten Anthracen-Maleinsäureanhydrid-Addukts mit Natronlauge, eine Arbeitsweise, die bei den Arin-Addukten ausgezeichnete Ergebnisse liefert ²¹⁷, erwies sich hier als ungeeignet: 123 ist, wie auch 119, gegen Einwirkung von Maleinsäureanhydrid nicht stabil.

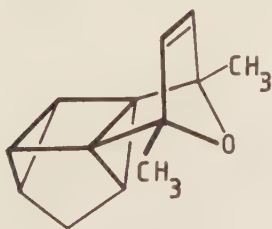
Die Strukturzuordnung ergab sich aus den analytischen und spektralen Daten. Allerdings ist hier aufgrund der Asymmetrie der Verbindung das ¹³C-NMR-Spektrum nicht beweiskräftig. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten keine Spuren eines zweiten Addukts entdeckt werden.



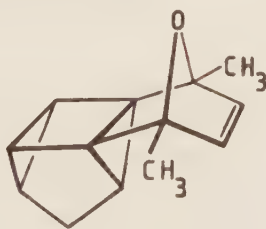
3. 1,7-Dehydroquadricyclan und 2,5-Dimethylfuran

Furan gilt als sicheres Nachweisreagens für Dehydrobenzol, mit dem es zu 88 % ein 1:1-Addukt liefert ¹⁵⁰. Furane wurden auch mit Erfolg als Abfänger für die Bicyclobutene 3 und 6 eingesetzt, die ein vergleichbares Orbitalsystem wie 15 besitzen ¹⁴. Es lag also nahe, ähnliche Reaktionen mit 15 zu studieren, zumal diese den leichten Zugang zu Oxa[3.2.1]-propellananen versprechen. Hier wird zunächst die Umsetzung von 15 mit 2,5-Dimethylfuran vorgestellt, die die besten Ergebnisse erbrachte.

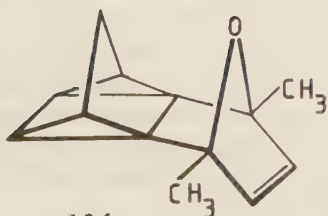
Bei der Behandlung von 14 mit einer starken, nicht nukleophilen Base in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran sind vier Addukte denkbar. Die möglichen Brückenkopfolefine 15 und 16 führen zu verschiedenen Gerüsten; außerdem kann die Diels-Alder-Addition jeweils exo oder endo erfolgen.



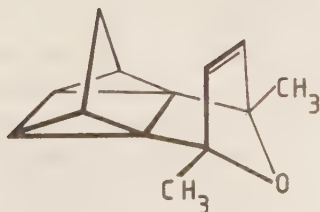
124



125



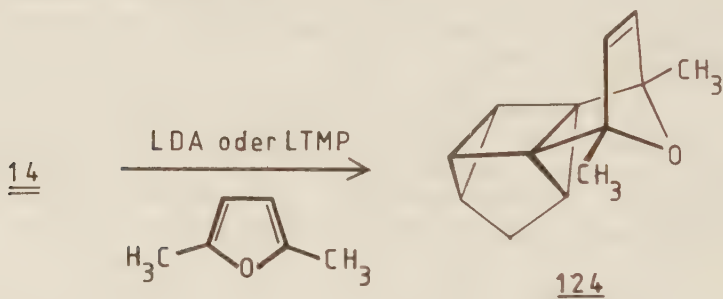
126



127

3.1. Ergebnisse der Umsetzung

Die Reaktion von 14 mit LDA oder LTMP in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran lieferte glatt das Addukt 124, das durch Destillation gereinigt wurde. Es erwies sich im Vergleich zum Anthracen-Addukt 119 als weniger stabil gegenüber Luft-sauerstoff; auch die thermische Belastbarkeit war weitaus geringer.



Die Ausbeute an 124 war, wie bei allen hier geschilderten Addukten von 15, mit LTMP stets etwas höher als mit LDA. Gerade hier zogen wir aber LDA vor, da sich nach wäßriger Aufarbeitung Diisopropylamin vom Produkt destillativ leichter abtrennen ließ als 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Die Struktur des Dimethylfuran-Adduktes ergab sich eindeutig aus den analytischen und spektralen Daten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind wieder besonders aussagekräftig (Abb. 12, 13). Daß ein Addukt des 1,7-Dehydroquadricyclans vorliegt, folgt wie im Falle von 119 aus der Zahl der Signale des ^{13}C -Kernresonanzspektrums. Wie für 124 oder 125 erwartet, treten ein Quartett für die Methylgruppen, ein Triplett des Methylen-C-Atoms, vier Dubletts und zwei Singulett in den entsprechenden Bereichen des Spektrums auf.

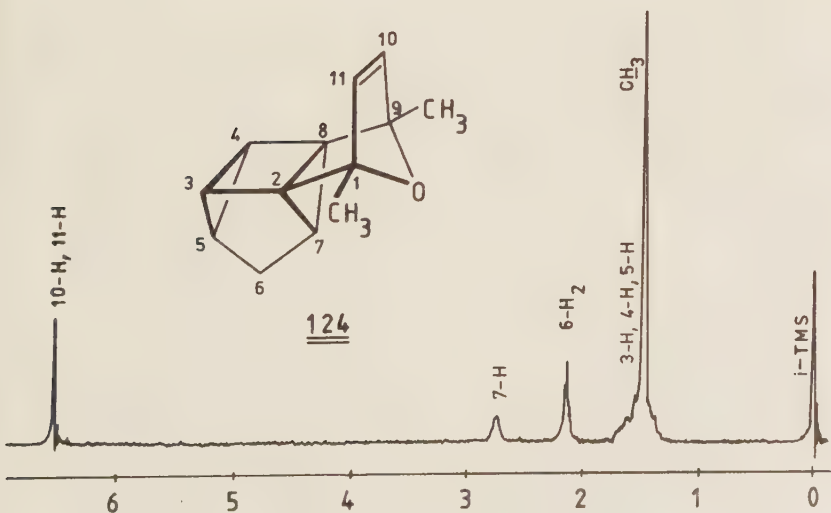
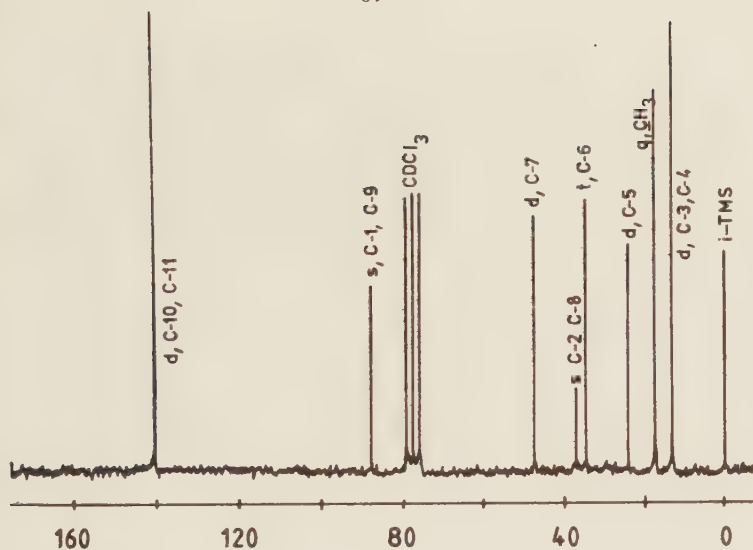


Abb. 12 (oben): ^{13}C -NMR-Spektrum von 124 in CDCl_3 , δ -Skala.

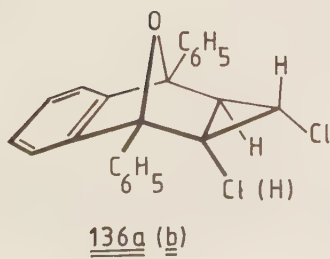
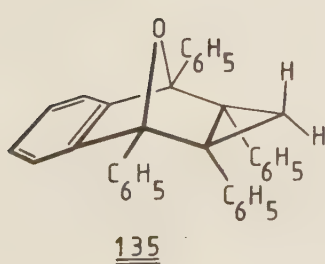
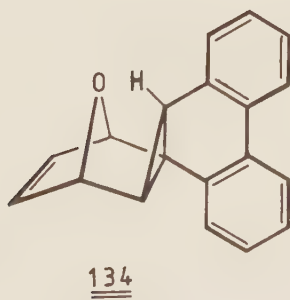
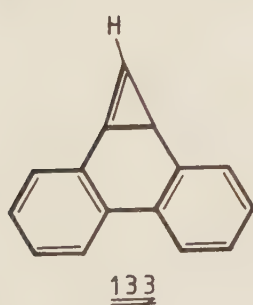
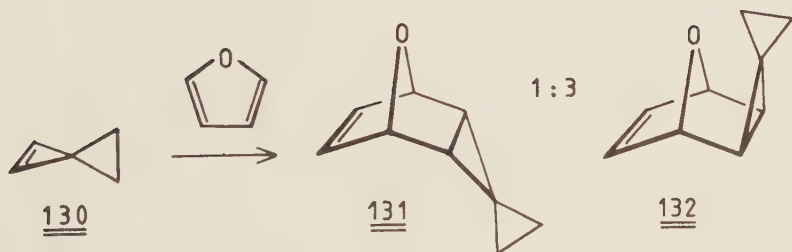
Abb. 13 (unten): ^1H -NMR-Spektrum von 124 in CDCl_3 , δ -Skala.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Merkmale des exo-Addukts 124, in dem das Sauerstoffatom des Furanteils auf die Seite des Dreirings im Quadricyclan weist. So erklärt sich das stark tieffeldverschobene Signal des 7-H bei $\delta = 2.75$ ppm. Für das endo-Addukt 125 müßte dieses Signal zwei Wasserstoffatomen entsprechen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist auch in diesem Punkt im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur 124. Das Dublett von C-7 wird durch die Nähe des heterocyclischen Sauerstoffs nach tiefem Feld verschoben (47.4 ppm), während das Signal des entsprechenden Dreiring-C-Atoms C-5 bei 24.2 ppm erscheint. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Rohmaterials belegten, daß das endo-Addukt 125 und die Addukte des 1,5-Dehydroquadricyclans 126 und 127 nicht zu mehr als 5 % gebildet worden sein konnten.

3.2. Diskussion des stereospezifischen Verlaufs

Nach den Befunden am Anthracen-Addukt 119 ist das Fehlen von 126 und 127 zumindest konsistent. Der stereochemisch eindeutige Verlauf der Reaktion mit dem 1,7-Dehydroquadricyclan zu 124 ohne Anzeichen für die Bildung des Stereoisomeren 125 erfolgte nicht ganz unerwartet. Literaturergebnisse zeigen, daß viele substituierte Cyclopropene mit Furanen mit beträchtlicher Stereoselektivität exo-Additionen eingehen. Während der Grundkörper die beiden möglichen Addukte 128 und 129 im Verhältnis 1:1 bildet ²¹⁸, liefert die Spiroverbindung 130 bevorzugt das exo-Addukt 132 ²¹⁹. Bei der Reaktion von 133 mit Furan wurde ausschließlich die exo-Verbindung 134 beobachtet ²²⁰. 1,2-Diphenylcyclopropen und 1,3-Dichlorcyclopropen ergaben im Rahmen der NMR-Genauigkeit mit 1,4-Diphenyl-2,3-benzofuran nur die Addukte 135 bzw. 136a; mit 3-Chlorcyclopropen wurde neben 136b auch ein geringer Anteil des entsprechenden endo-Addukts nachgewiesen ^{221,222}.

Dieses interessante Phänomen hat meines Wissens bisher noch nicht genügend Beachtung gefunden. Auch eine theoreti-



sche Deutung der Ergebnisse steht noch aus. Daß die von uns untersuchte Reaktion von 14 mit Furanen in Gegenwart von LDA oder LTMP sich so glatt in diesen Rahmen einfügt, stützt eher noch zusätzlich den vorgeschlagenen Mechanismus über das Brückenkopfolefin 15, das eine Cyclopropen-Einheit enthält.

4. 1,7-Dehydroquadricyclan und Furan

Die Umsetzung von 14 mit sperrigen Lithiumamiden in Gegenwart von Furan verlief weniger eindeutig. Furan ist in 2-Position schwach acid und wird von starken Basen deprotoniert ²²³. Mit dem so entstandenen 2-Furanyllithium kommt ein Nukleophil ins Spiel, das mit Furan um die reaktive Spezies konkurriert. Dementsprechend ergaben sich nach der Reaktion des Chlorids 14 mit LDA oder LTMP in Furan/THF Hinweise auf das Diels-Alder-Addukt 137 und das Substitutionsprodukt 138, das erwartungsgemäß einer leichten thermischen Ringöffnung zu 139 unterliegt (Schema 25).

Die Hauptschwierigkeit bei der hier geschilderten Reaktion war, daß 137 eine weit geringere thermische Stabilität und eine erheblich höhere Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff als das Dimethylfuran-Addukt 124 aufweist. Wahrscheinlich führt das Fehlen der sterischen Abschirmung der zentralen Propellanbindung durch die Methylgruppen dazu, daß sich 137 bereits oberhalb 40 °C rasch unter Polymerenbildung zersetzt. Eine Isolierung der völlig reinen Produkte 137 und 139 gelang trotz zahlreicher Versuche nicht; auch chromatographische Methoden zeigten keinerlei Erfolg. Der Versuch, 137 mit Phenylazid zu einem kristallinen Derivat umzusetzen, lieferte kein definiertes Produkt.

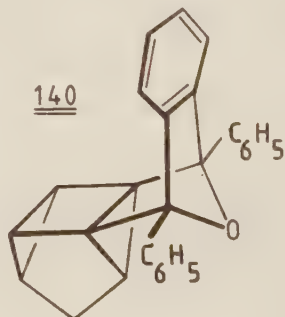
Wir versuchten, das Brückenkopfolefin 15 bei tiefer Temperatur zu erzeugen. Wir stellten bei -78 °C ein Reagens aus LDA oder LTMP und K-O-*t*-Bu her, gaben Furan und 14 zu und ließen auf Raumtemperatur kommen. Mischungen aus Kaliumdiiso-

Allerdings unterschieden sich beim Versuch, das Furan-Addukt an 15 in Gegenwart dieser Basen zu erzeugen, die Ergebnisse kaum von denen mit reinem LDA oder LTMP bei leicht erhöhter Temperatur. Die Gesamtausbeute an 137 und 139 war etwas höher, das Produktverhältnis 137:139 verschob sich leicht zugunsten von 139.

Die Strukturen von 137 und 139 ergaben sich eindeutig aus den Massenspektren und den ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren des Rohmaterials und angereicherter Fraktionen. Daß auch hier nur ein Cycloaddukt vorlag, zeigte besonders im ^1H -NMR-Spektrum das scharfe Singulett der Protonen an C-1 und C-9 bei $\delta = 4.86$ ppm, das auch mit Lanthaniden-Shift-Reagenzien nicht aufspaltete. Das ähnlich wie im Spektrum des Addukts 124 tieffeldverschobene Signal von 7-H bei $\delta = 2.58$ ppm belegte die Struktur 137. 139 besitzt im ^{13}C -NMR-Spektrum die typischen Signale eines 2-substituierten Norbornadiens und eines 2-substituierten Furans. Die chemischen Verschiebungen der Furan-C-Atome entsprechen gut denen in 2-Methylfuran ²²⁵. Abb. 14 zeigt das Spektrum der Verbindung 139, die, wie in Abschnitt XII geschildert, auch auf anderem Wege erzeugt wurde.

5. 1,7-Dehydroquadricyclan und 1,4-Diphenyl-2,3-benzofuran

Das leicht zugängliche Diphenylisobenzofuran ²²⁶ hatte sich als ausgezeichneter Abfänger für die Bicyclobutene erwiesen ¹⁴. Auch im Falle von 15 zeigte das Massenspektrum des Rohmaterials das Vorliegen eines Adduktes, vielleicht 140, an, das trotz großer Bemühungen nicht rein erhalten wurde. Das Abtrennen von polymerem Material gestaltete sich bei diesem nicht destillierbaren und sehr empfindlichen Addukt besonders schwierig.



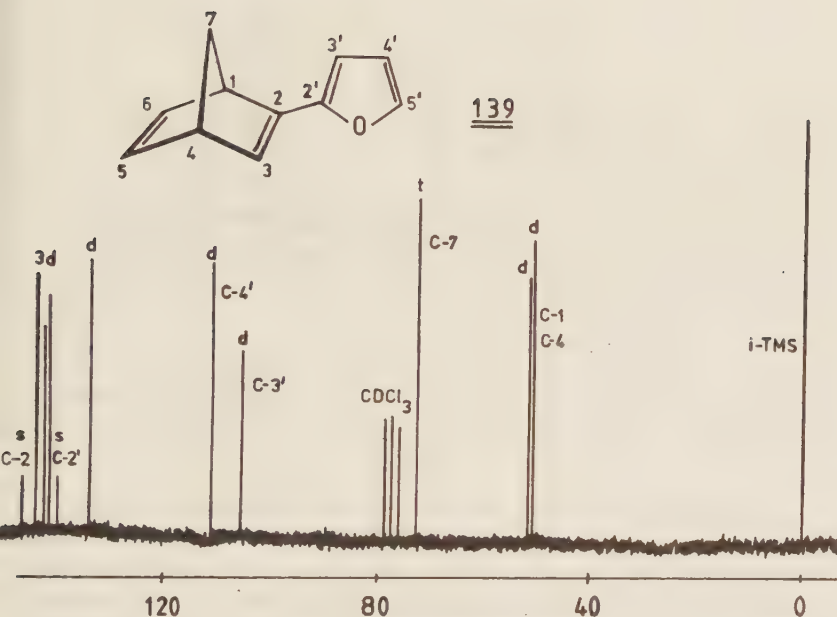
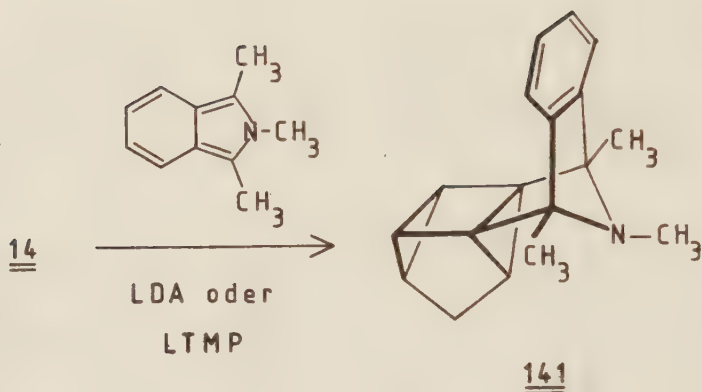


Abb. 14: ^{13}C -NMR-Spektrum von 139 in CDCl_3 , δ -Skala.

6. 1,7-Dehydroquadracyclan und 1,2,3-Trimethylisoindol

Wie mit Furanen aus 15 Oxa[3.2.1]propellane zugänglich sind, sollten Isoindole Aza[3.2.1]propellane liefern. Als Modell wurde 1,2,3-Trimethylisoindol gewählt. Der Abfänger wurde nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift bereitet ^{227,228}.

Die Umsetzung von 14 mit LDA oder LTMP und Trimethylisoindol ergab in ansprechender Ausbeute das Cycloaddukt 141. Die Anlagerung des 1,7-Dehydroquadracyclans an diesen Abfänger erfolgte in gleicher Stereochemie wie im Fall der Furane.



Die Struktur von 141 ist in Einklang mit allen analytischen und spektralen Daten. Abb. 15 und 16 zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Auch hier belegen wieder Zahl und Lage der Linien im ^{13}C -Kernresonanzspektrum ein Addukt des 1,7-Dehydroquadracyclans 15. Das tieffeldverschobene Signal von C-7 bei 43.4 ppm zeigt das Vorliegen der *exo*-Verbindung an. Genauso charakteristisch ist das ^1H -NMR-Spektrum mit dem tieffeldverschobenen 7-H bei 2.90 ppm und den Signalen der beiden Vierringprotonen 3-H und 4-H, die in den Hochfeldkegel des Aromaten zu liegen kommen, bei 0.87 ppm. Anzeichen der möglichen Isomeren konnten in den NMR-Spektren des Rohprodukts nicht erkannt werden.

7. Kleinerpropellane: Literaturergebnisse

Die Addukte an die Zwischenstufe 15 stellen [n.2.1]Propellane dar. Solche Strukturen haben gerade in den letzten Jahren zunehmende Aufmerksamkeit erregt.

[4.2.1]Propellan 142, die Grundeinheit unseres Anthracen-Addukts 119, wurde schon 1972 von Warner und La Rose darge-

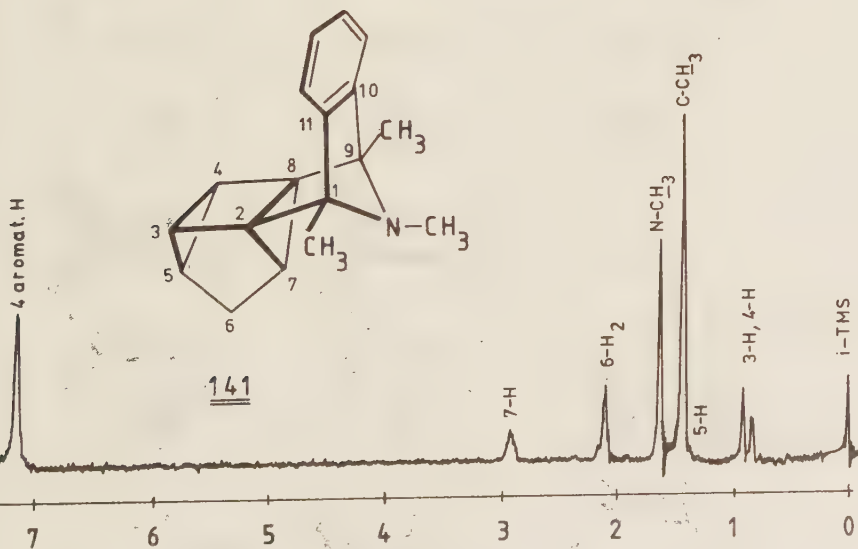
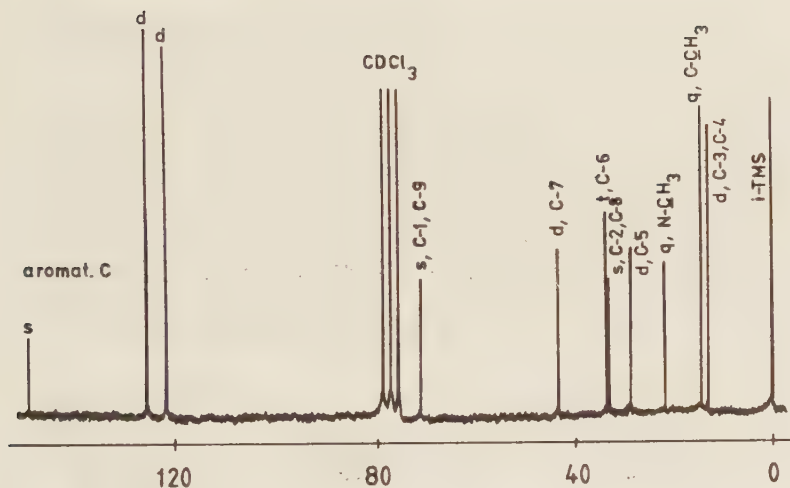


Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum von 141 in CDCl_3 , δ -Skala.

Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum von 141 in CDCl_3 , δ -Skala.

stellt ²²⁹. Auch [3.2.1]Propellane, so die Modelle 143 und 144, wurden bereits vor einiger Zeit synthetisiert ²³⁰⁻²³⁵.

Die Diels-Alder-Addition gespannter Brückenkopfolefine an 1,3-Diene stellt sicher einen wichtigen Weg zu Kleinringpropellanen dar. Mit dieser Methode wurden zum erstenmal mit den Strukturen 4 und 5 und weiteren analogen Verbindungen [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane zugänglich ⁹⁻¹³. Inzwischen wurden alternative Verfahren für die Synthese solcher Modelle entwickelt. Neben dem [3.1.1]Propellan 145 wurden vor kurzem auch die Grundkörper 146, 147 und 148 erzeugt ²³⁶⁻²³⁹.



[4.2.1]

142



[3.2.1]

143



[3.2.1]

144



[3.1.1]

145



[4.1.1]

146



[3.1.1]

147



[2.1.1]

148

Kleinringpropellane beanspruchen auch beträchtliches theoretisches Interesse ²⁴⁰⁻²⁴⁵, vor allem wegen der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse der Zentralbindung. Eine Bestimmung der Elektronendichteverteilung am Trimethylisoindol-Addukt des Bicyclobuten-Derivats 6, einem [3.1.1]Propellan, ergab kürzlich, daß zwischen den invertierten Kohlenstoffatomen bei einem durchaus normalen C-C-Abstand von etwa 1.57 Å bindende Elektronendichte fehlt ²⁴⁶. Man darf gespannt sein, ob dieser überraschende Befund in der Zukunft an weiteren Modellen bestätigt wird.

XI. Zur Chemie der Addukte des 1,7-Dehydroquadracyclans

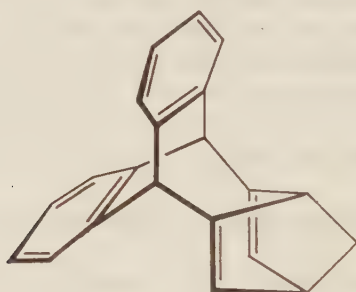
1. Versuche zur thermischen, katalysierten und photochemischen Ringöffnung

Wenn die thermische und katalysierte Ringöffnung der Propellane ähnlich verläuft wie bei anderen Quadracyclan-Derivaten, sollten hochreaktive Brückenkopfolefine entstehen. Es schien reizvoll, dies an den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Modellen zu studieren. Wir betrachteten von Anfang an die thermische Reaktion als weniger geeignet, da die erwarteten Produkte, wenn überhaupt, nur bei tiefer Temperatur einigermaßen stabil sein sollten. Die Thermolyse von 119, 124 und 141 erbrachte denn auch keine Ergebnisse, die auf die Strukturen 142, 150 oder 151 hätten schließen lassen.

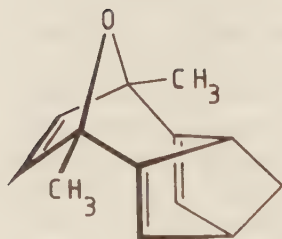
Die Versuche bestätigten lediglich die unterschiedliche thermische Stabilität der Addukte. Während sich das [4.2.1]-Propellan 119 im NMR-Versuch (C₆D₆) bei 150 °C in wenigen Minuten völlig unter Bildung polymeren Materials zersetzte, war das [3.2.1]Propellan 141 schon bei 120 °C ähnlich unbeständig. 124 reagierte bei 90 °C rasch ab, 137 bei 70 °C.

Auch die Blitzthermolyse im Hochvakuum in einer vereinfachten Apparatur ²⁴⁷ lieferte keine leicht interpretierbaren Resultate. Während bei 119 ausschließlich Polymerisation beobachtet wurde, entstand bei 141 ein definiertes Produkt, das

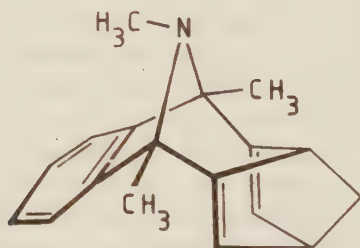
beim Auftauen von -196°C auf Raumtemperatur weiteren Veränderungen unterlag. Die Aufklärung des offensichtlich komplexen, mehrstufigen Reaktionsweges konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr unternommen werden.



149



150



151

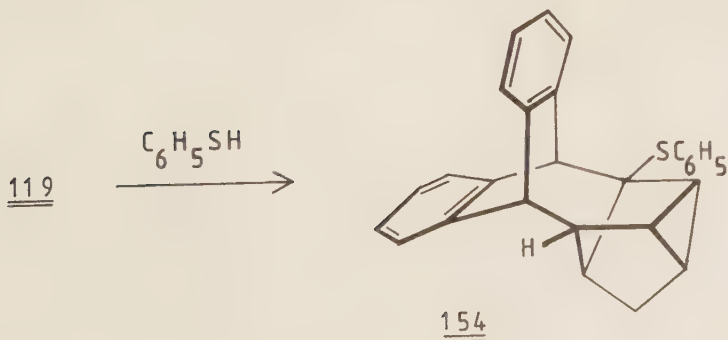
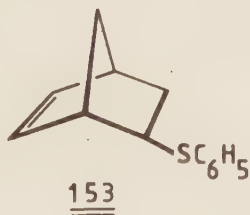
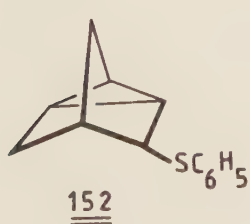
Auch bei der katalysierten Ringöffnung der Propellane mit Rh(I) war die Polymerisation des Adduktmaterials rascher als die Isomerisierung der Ausgangsverbindungen 119, 124, 137 und 141. Selbst in Tieftemperatur-NMR-Versuchen gelang es nicht, eine Produktkonzentration aufzubauen, die eine eindeutige Spektreninterpretation erlaubt hätte. Immerhin konnten zunächst kleine Signale im Brückenkopf- und Olefinbereich beobachtet werden, die nach kurzer Zeit, offenbar bei zunehmender Konzentration des Materials, wieder verschwanden.

Ein aktiverer Katalysator als Rh(I) 80 hätte in sehr verdünnter Lösung vielleicht eine Beobachtung der Produkte erlaubt.

Bei der Photolyse von 119 mit Licht der Wellenlänge 256 nm entstand in Gegenwart des Sensibilisators Aceton ausschließlich polymeres Material. Produkte ließen sich weder durch 1,3-Diene abfangen noch als Eisen-Komplexe charakterisieren.

2. Das Anthracen-Addukt 119 und Thiophenol

Quadricyclan reagiert bei Raumtemperatur spontan und exotherm mit Thiophenol zu 152 und 153 ²⁴⁸. Beide Produkte entstehen im nahezu gleichen Verhältnis bei der Thiophenol-Addition an Norbornadien ^{249,250}.



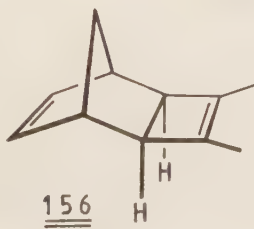
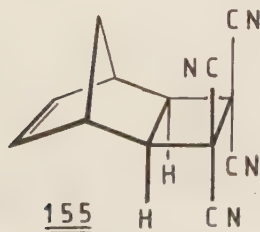
3. Cycloadditionen der Propellane

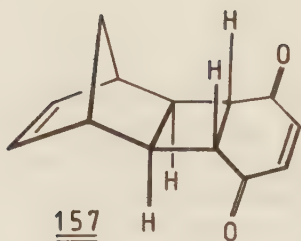
3.1. Cycloadditionen des Quadricyclans: Literaturergebnisse

Quadricyclan verhält sich aufgrund des hochliegenden HOMO mit AS-Symmetrie wie ein konjugiertes Dien ²⁵¹⁻²⁵³ und geht leicht [4+2]-Cycloadditionen an elektronenarme Olefine ein. Smith berichtete über Reaktionen mit Dienophilen wie Tetracyanethylen, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Dicyanethylen, die das Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-Derivat 155 und die Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-diene 156 lieferten ²⁵⁴.

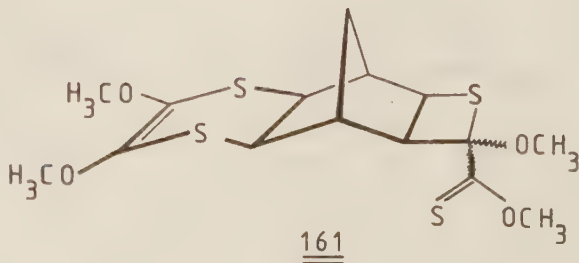
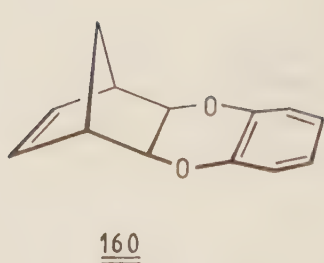
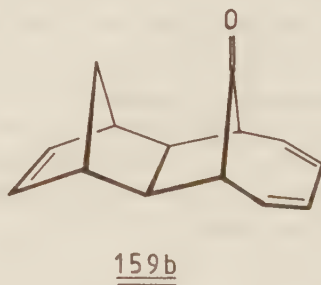
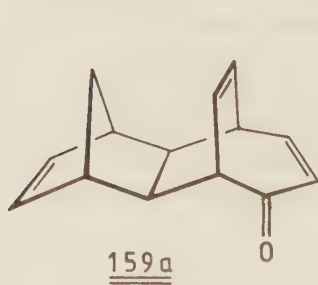
Über ähnliche Umsetzungen wurde noch mehrfach berichtet. Als weitere elektronenarme Olefine wurden Maleinsäureanhydrid ²⁵⁴, Propiolsäure-methylester ^{254,256,257} und Derivate der Malein- ²⁵⁵, Fumar- ²⁵⁸ und Azodicarbonsäure ²⁵⁹ eingesetzt. Kaupp und Prinzbach addierten p-Benzochinon zu 157 ²⁶⁰. Acetylendicarbonsäureester addieren sich auch an 3-Methylen- und 3-Oxoquadricyclane ^{256,261}. Stereochemische Untersuchungen gehen vor allem auf Tabushi zurück ²⁵¹.

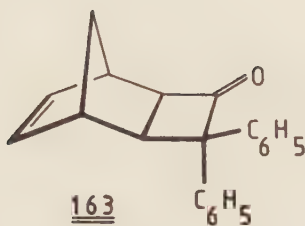
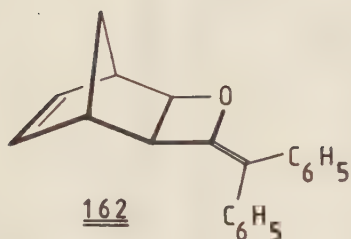
Die [4+2]-Cycloadditionen an Quadricyclane zeigen einen bemerkenswerten Gegensatz zu den Reaktionen des Norbornadiens mit Dienophilen. Dort führt meist die Homo-Diels-Alder-Reaktion zu tetracyclischen Verbindungen mit dem Grundgerüst 158, das die recht stabile Struktureinheit des Nortricyclans enthält ²⁶²⁻²⁶⁵.





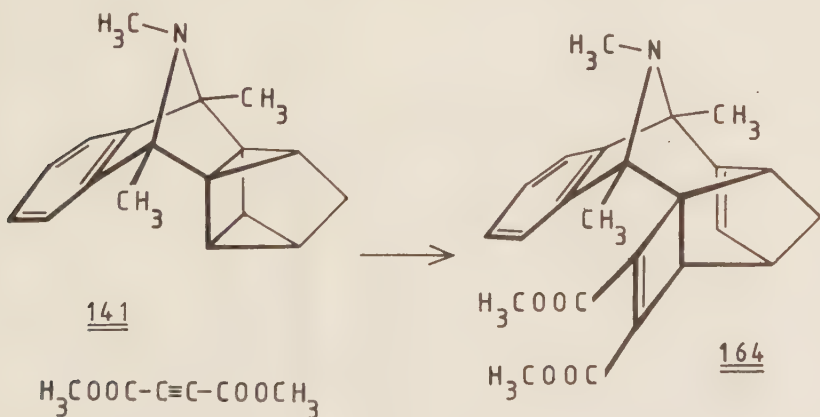
Quadricyclan geht daneben [4+6]-Cycloadditionen^{266,267} an Tropon und [4+4]-Cycloadditionen an α -Chinone^{268,269} und Dithiooxalsäureester²⁷⁰ ein und bildet dabei die Strukturen 159 bzw. 160 und 161. Hoffmann und seine Gruppe untersuchten die Reaktion des Quadricyclans mit Diphenylketen, die 162 und 163 liefert²⁷¹. Sehr viel länger bekannt ist die Umsetzung von Quadricyclan mit Bis-trifluormethyl-thioketen, die nur das der Verbindung 162 analoge Produkt ergibt²⁷².





3.2. Cycloadditionen der Propellane

Bei der Umsetzung des Trimethylisoidol-Adduktes 141 in Benzol oder Methylenchlorid mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildete sich quantitativ ein 1:1-Addukt.



Die Kernresonanzspektren lassen für die Verbindung eindeutig nur die unsymmetrische Struktur 164 zu. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen fünf verschiedene Methylgruppen mit den erwarteten, stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (Abb. 18). Bemerkenswert sind die Signale der H-Atome

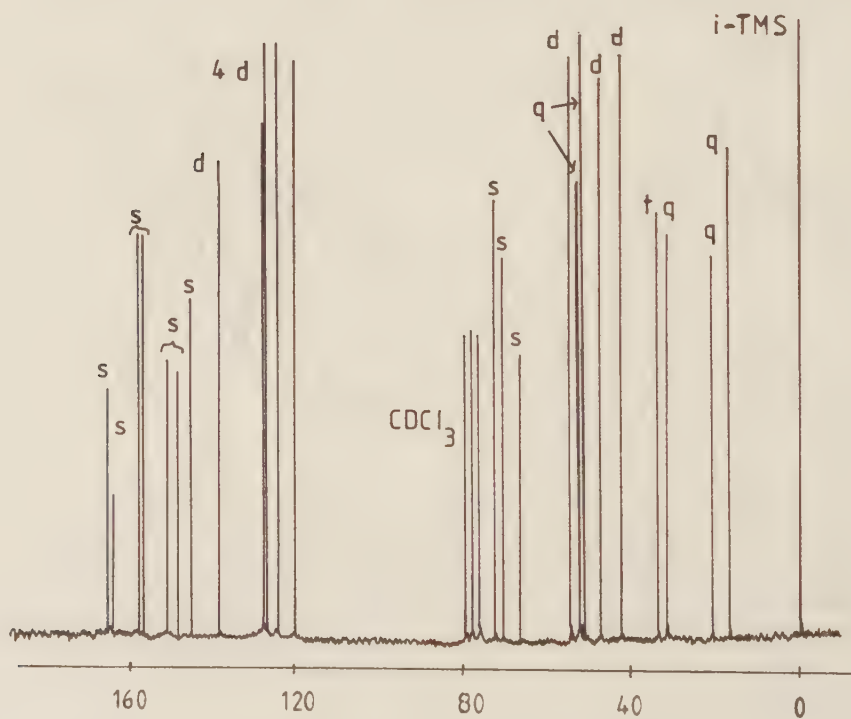
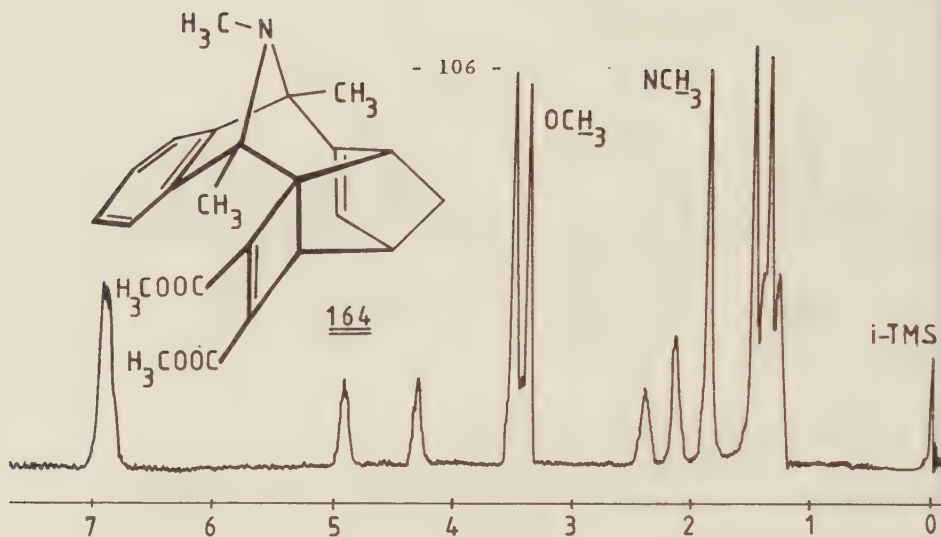
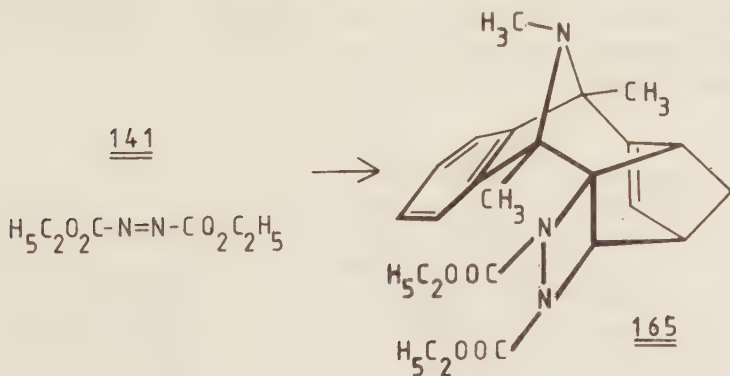


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von 164 in C_6D_6 , δ -Skala.

Abb. 19: ^{13}C -NMR-Spektrum von 164 in CDCl_3 , δ -Skala.

des Norbornenteils, besonders die Multipletts der drei Brückenkopfprotonen und der olefinischen Position. Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum ist nicht weniger aufschlußreich (Abb. 19). Es zeigt die für 164 erwarteten 24 Signale: 5 Quartetts, 1 Triplet, 8 Dubletts und 10 Singulets. Die Zuordnung ist in der Abb. 19 angegeben. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome des Isoindolteils lassen sich gut mit denen im Addukt 141 vergleichen.

Auch mit Azodicarbonsäure-diethylester erhielt ich aus 141 ein 1:1-Addukt von vergleichbarer Struktur.



165 besitzt im ^1H -Kernresonanzspektrum ähnliche Merkmale wie 164 (Abb. 20). So sind deutlich drei Methylgruppen, zwei verschiedene Ethylgruppen und die Signale des Norbornen-Gerüsts zu erkennen.

Die mit 141 erzielten Ergebnisse lassen sich wohl auf andere Addukte des 1,7-Dehydroquadricyclans übertragen. Aus den Massenspektren und den NMR-Spektren ergaben sich Hinweise für Reaktionen des Dimethylfuran-Adduktes 124 mit den bei 141 erfolgreichen Olefinen und mit Tetracyanethylen. Das Abtrennen des überschüssigen Anthracens von 119 mit Maleinsäureanhydrid

ist wahrscheinlich deshalb nicht möglich, weil 119 mit diesem Alken abreagiert.

Die Reinigung und Charakterisierung der Addukte an 124 bereitete Schwierigkeiten. Wie aufgrund der hochgespannten Strukturen zu erwarten, erwiesen sie sich, ebenso wie 164 und 165, als thermisch nicht sonderlich beständig und außerordentlich empfindlich gegenüber Spuren von Luftsauerstoff.

Immerhin ist die Leichtigkeit der Adduktbildung der Propellane 124 und 141 mit elektronenarmen Dienen bemerkenswert. Quadricyclan selbst reagiert mit diesen nämlich nur unter erheblich drastischeren Reaktionsbedingungen ²⁶⁰ oder unter der Einwirkung geeigneter Übergangsmetallkatalysatoren ²⁷³; viele substituierte Quadricyclane bilden mit Dienophilen keine Addukte ²¹⁵.

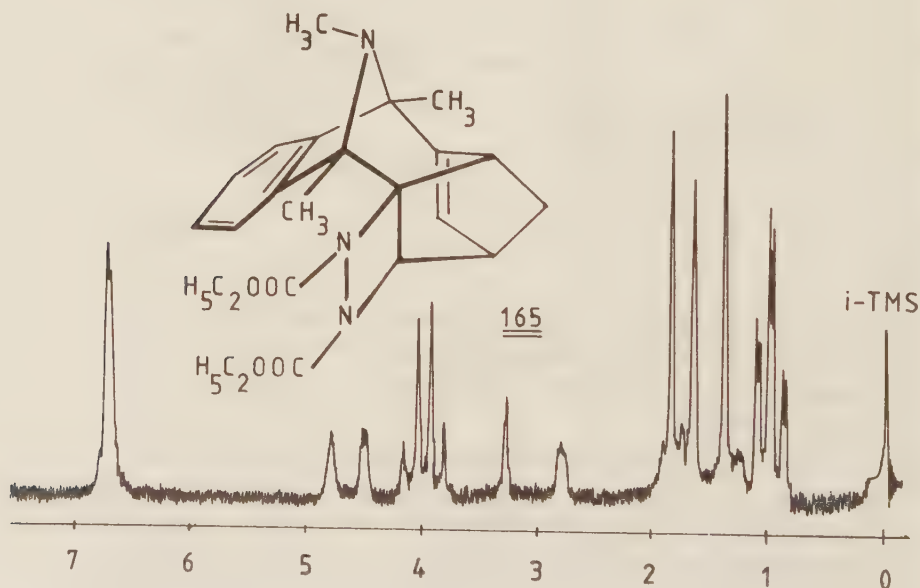
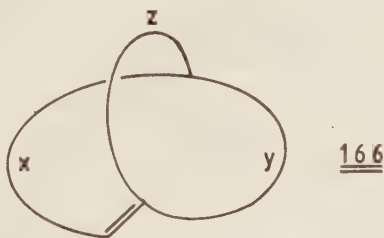


Abb. 20: ¹H-NMR-Spektrum von 165 in C₆D₆, δ -Skala.

3.3. Diskussion der Ergebnisse

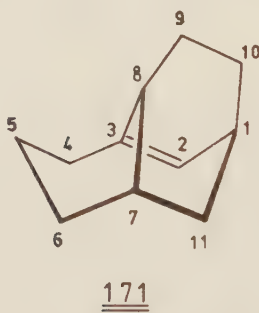
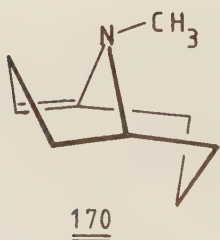
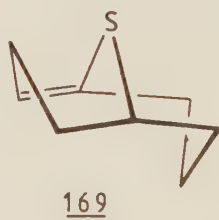
Die Addukte elektronenarmer Olefine an die Propellane sind Anti-Bredt-Olefine. Ein von Wiseman entwickeltes Konzept ^{274,275} gibt Auskunft über die Stabilität solcher Systeme. Die Brücken x, y und z eines bicyclischen Olefins ¹⁶⁶ bilden drei Ringe xy, xz und yz. Zwei davon enthalten die Doppelbindung: der eine (xz) in einer cis-, der andere (xy) in trans-Anordnung.



Die Spannung eines Brückenkopfolefins steigt mit der Spannung des entsprechenden trans-Cycloalkens. Trans-Cycloocten ist das kleinste isolierbare trans-Cycloolefin; trans-Cycloheptene besitzen eine kurze Lebensdauer, die immerhin ihre spektroskopische Charakterisierung gestattet; trans-Cyclohexene sind hochreaktive Zwischenstufen ²⁷⁶. Anti-Bredt-Olefine sind also meist dann isolierbar, wenn die trans-Doppelbindung in einen achtgliedrigen Ring eingebaut ist. Dies ist bei den Systemen ¹⁶⁴ und ¹⁶⁵ der Fall. Ähnliche, allerdings nicht zusätzlich verbrückte Strukturen sind bekannt: Bicyclo[3.3.1]non-1-en (¹⁶⁷) ^{274,275,277-283} und einige substituierte Vertreter dieses Bicyclus ^{282,283} wurden dargestellt, ebenso die Oxa- ²⁸⁴, Thia- ²⁸⁵ und Azaanaloga ²⁸⁶ ¹⁶⁸, ¹⁶⁹ und ¹⁷⁰. ¹⁶⁷ ist, wie auch unsere Beispiele, sauerstoffempfindlich und polymerisiert langsam ^{274,277,287}; ¹⁶⁸ ist stabiler ²⁸⁴.

Noch größere Verwandtschaft zu den Systemen ¹⁶⁴ und ¹⁶⁵ weist das Tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-2-en (4-Homoisotwist-

2-en) (171) auf. Inamoto und seine Gruppe gewannen es aus 3-Brom-4-homoisotwistan nach Bromwasserstoff-Eliminierung mit Natriumamid in siedendem Toluol ^{288,289}. 171 ist bei 90-92 °C/19 Torr unzersetzt destillierbar und bei Raumtemperatur unter Luftausschluß recht stabil.



XII. Verschiedenes

1. Konkurrenzversuche zum Nachweis des 1,7-Dehydroquadri- cyclans 15

Den sichersten Nachweis einer freien Zwischenstufe liefern Experimente, bei denen das reaktive Teilchen in Gegenwart zweier konkurrierender Abfänger aus verschiedenen Vorstufen erzeugt wird. Wenn jeweils die gleiche Spezies durchlaufen wird, muß das Verhältnis der Abfangprodukte vom ein-

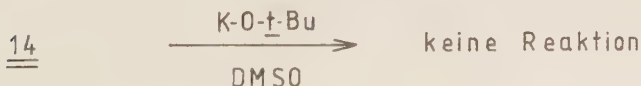
gesetzten Ausgangsmaterial unabhängig sein ²⁹⁰. Unser Ziel war es, 1,7-Dehydroquadricyclan 15 in Gegenwart zweier 1,3-Diene einmal aus der Chlorverbindung 14 und einmal aus dem Bromderivat 53a zu erzeugen. Nach den in Abschnitt X. dargestellten Ergebnissen boten sich Abfängerkombinationen von Anthracen, 9-Methoxyanthracen, 2,5-Dimethylfuran und 1,2,3-Trimethylisoindol an. Die Konkurrenzkonstanten sollten aus den Rohprodukten durch Integration charakteristischer Banden im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden.

Bei Vorversuchen, die alle mit den vier 1,3-Dienen möglichen Abfänger-Paare einschlossen, wurden unsere Hoffnungen enttäuscht. Die Produktverhältnisse lagen entweder (wie im Falle von Trimethylisoindol und Anthracen) so eindeutig auf einer Seite, daß eine sichere Integration nicht möglich war, oder bewegten sich im Bereich um 1 (wie bei Anthracen und 2,5-Dimethylfuran). Solch niedrige Konkurrenzkonstanten besitzen keine reaktionsmechanistische Aussagekraft ²¹⁶. Bei anderen Versuchen (9-Methoxyanthracen und 2,5-Dimethylfuran) störten polymere Nebenprodukte die Integration.

2. Versuche zur Erzeugung von 1,7-Dehydroquadricyclan mit K-O-t-Bu

Das Brückenkopfolefin 3 konnte aus der entsprechenden Chlorverbindung 2b nicht nur mit Alkylolithiumverbindungen und Amidbasen erzeugt werden. Auch beim Einsatz von K-O-t-Bu in DMSO wurde Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 2b beobachtet ¹³.

Ähnliche Versuche mit unserem Chlorid 14 und K-O-t-Bu in THF, DMSO oder HMPT hatten keinen Erfolg. Das Ergebnis ist bei der geringeren Acidität von 5-H und 7-H in 14 im Vergleich zu 7-H in 2b verständlich.



3. 2-Chlornorbornadien und starke, nicht nukleophile Basen

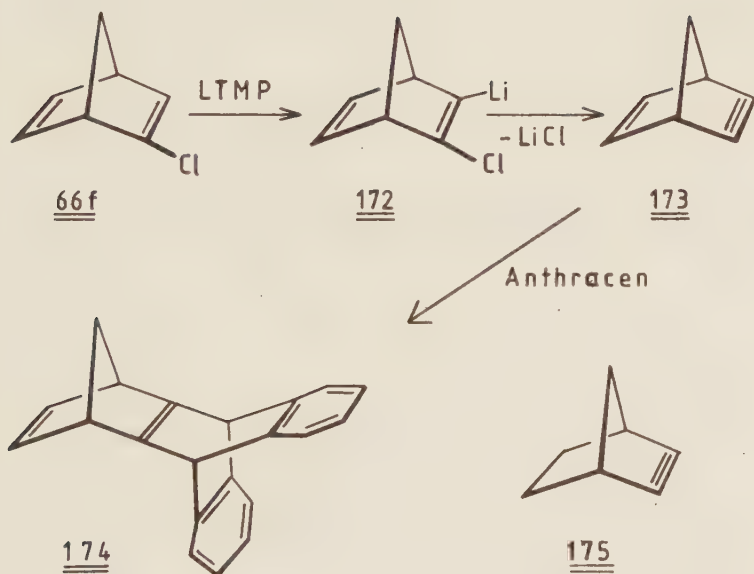
Nachdem 2-Chlornorbornadien 66f über 14 leicht zugänglich wurde, lag es nahe, auch dieses Molekül mit einer starken, nicht nukleophilen Base zu behandeln. Immerhin hatten unsere Versuche am Grundkörper 20 gezeigt, daß eine Addition von LDA oder LTMP an das Norbornadien-Gerüst nicht zu befürchten ist (S. 20). Allerdings reicht die Basizität dieser Amide nicht aus, um 20 zu deprotonieren.

Die geringe Grundacidität der Norbornadiene, auf die bei 20 die bereits erwähnte $^{13}\text{C}(2)\text{-H}$ -Kopplung von 172.5 Hz hinweist, sollte in der Chlorverbindung 66f durch den induktiven Effekt des Substituenten freilich etwas gesteigert sein. Die Metallierung von 66f in Nachbarstellung zum Halogen würde dann die Voraussetzung für eine Eliminierung schaffen, die das Cycloalkin 173 zugänglich machen sollte (Schema 26). Diese Verbindung ist keineswegs uninteressant. Das gespannteste bis jetzt bekannte System mit einer Dreifachbindung ist das von Gassman und Valcho 151 dargestellte Norbornin 175.

3.1. Ergebnisse

Bei der Umsetzung von 66f mit LTMP in Gegenwart von Anthracen bei 60 °C erhielt ich in mehreren Ansätzen Hinweise darauf, daß in allerdings geringer Ausbeute das Anthracen-Addukt 174 gebildet worden war. Das Massenspektrum zeigte den Molekülpeak; im ^1H -NMR-Spektrum erschienen die für 174 erwarteten, sehr charakteristischen Signale. Eine Anreicherung des Materials wurde zwar erzielt; die Reinigung gelang jedoch nicht. Auch bei der Reaktion mit 2,5-Dimethylfuran ergaben sich aus dem Rohmaterial Anzeichen für die Existenz eines Adduktes. Reinigungsbemühungen blieben leider erfolglos.

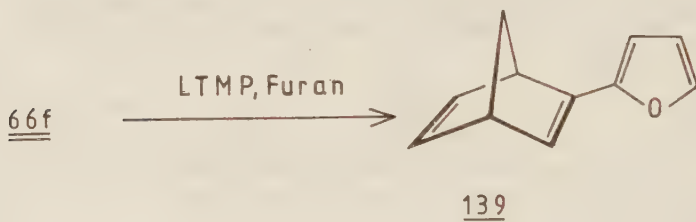
Schema 26:



Bei der Umsetzung von 66f mit LTMP in Furan entstand zu 9 % 139. Wahrscheinlich wird Furan unter den energischen Bedingungen der Metallierung in 2-Stellung deprotoniert ²²³. Das Produkt 139, das wir auch bei der Abfangreaktion von 1,7-Dehydroquadricyclan mit Furan als Unterschlußkomponente beobachtet hatten (S. 92), könnte tatsächlich durch Addition an die Zwischenstufe 173 entstanden sein. Die Struktur ergab sich eindeutig aus den analytischen und spektralen Daten (S. 94).

Die geringe Acidität von 66f stellt das weitaus größte Problem bei der Suche nach 173 dar. Besonders hinderlich ist, daß die benötigten Lösungsmittel gegenüber starken Ba-

sen nur mäßig stabil sind. LDA und LTMP lassen sich offenbar in THF nicht genügend lange halten, um 66f in präparativ brauchbaren Ausbeuten zu metallieren. Der größte Teil der Chlorverbindung wurde jedenfalls in allen Versuchen nach der Aufarbeitung unverändert isoliert.



3.2. Diskussion der Resultate

Die vorliegenden Erkenntnisse lassen das intermediäre Auftreten des Aikins 173 möglich erscheinen. Sie reichen aber keineswegs aus, um diese Zwischenstufe zu etablieren. Für die Bildung des Anthracen-Addukts 174 kommen auch ionische oder radikalische Prozesse in Betracht, bei denen die 9-Position des Anthracens Bindungsbeziehung zur 3-Position in 66f eingeht und der Ringschluß und Austritt des Halogens sich erst in einem nachgeschalteten Schritt vollziehen. Allein ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus, bei dem sich zunächst das Dien an 66f addiert und anschließend Chlorwasserstoff eliminiert wird, scheidet wohl sicher aus. Es ist bekannt, daß weder die thermische noch die photochemische Reaktion von Norbornadien mit Anthracen ein Diels-Alder-Addukt liefert ²⁹¹.

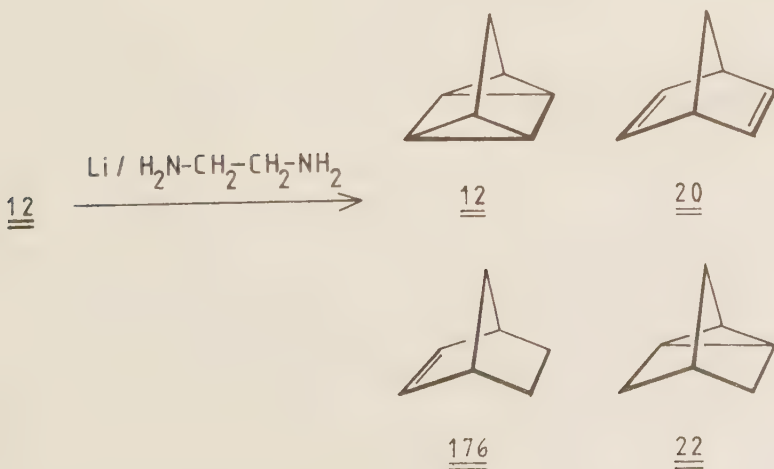
Die geringe Acidität von 66f bedingt eine beträchtliche Abhängigkeit der Ergebnisse von kleinen Schwankungen in der Reaktionsführung. Die Verwendung stärkerer Basen (wie BuLi) verbietet sich, da diese sich zweifellos an 66f addieren.

Es scheint deshalb sinnvoll, andere Wege zu 173 zu suchen. Die fluoridionen-induzierte Entsilylierung von 2-Brom-3-trimethylsilylnorbornadien, das freilich nicht leicht zugänglich ist, könnte Erfolg versprechen. Ob solche Gedanken tragfähig sind, muß die Zukunft erweisen.

4. Reduktionen von Quadricyclan mit Lithium

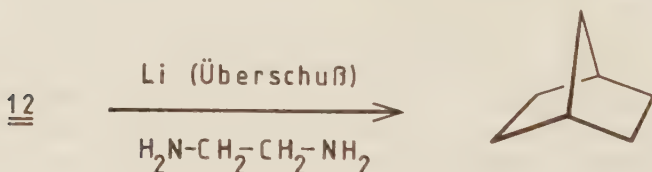
Die Reduktion von Norbornadien mit Metallen ist lange bekannt. Mit Lithium in wasserfreiem Ethylamin entsteht ein Gemisch von Norbornen, Norbornan und Nortricyclan ²⁹². Lithium und Phenylmethylamin in Ether liefern Norbornen und Nortricyclan im Verhältnis 2:1 ²⁹³. Mit Natrium, Lithium oder Ytterbium in flüssigem Ammoniak erhält man nach Aufarbeitung fast ausschließlich Norbornen ²⁹⁴⁻²⁹⁶. Reduktionen des Quadricyclans sind nicht untersucht. Wir interessierten uns für die Frage, ob bei der Behandlung mit Alkalimetallen unter selektiver Öffnung nur eines Dreirings eine ergiebige Nortricyclan-Synthese möglich ist.

Ich behandelte nach einer für ein Bicyclobuten-Derivat erprobten Vorschrift ²⁹⁷ Quadricyclan mit Lithium in Ethylendiamin und fand in mehreren Versuchen mit unterschiedli-



chem Mengen des Reduktionsmittels Gemische wechselnder Zusammensetzung. Die Hauptkomponenten Quadricyclan, Norbornadien, Norbornen und Nortricyclan wurden anhand authentischer Proben charakterisiert. Gelegentlich, doch nicht immer reproduzierbar, wurden auch höhermolekulare Produkte ungeklärter Struktur isoliert.

Mit einem großen Überschuß des Reduktionsmittels wurde 12 fast quantitativ in Norbornan 177 überführt, das durch die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren und das Massenspektrum anhand von Literaturdaten ²⁹⁸ identifiziert wurde.



Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1. Physikalische Geräte

¹H-Kernresonanzspektrometer: Varian A 60, Varian EM 360, Varian XL 100. Die Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard aufgenommen, bei den Trimethylsilylverbindungen gegen CH_2Cl_2 oder CHCl_3 . Zur spektroskopischen Ausbeutebestimmung wurde eine abgemessene Menge Toluol oder CH_2Cl_2 zugesetzt.

¹³C-Kernresonanzspektrometer: Varian XL 100, Bruker WP 80. Die Messungen erfolgten in C_6D_6 oder CDCl_3 gegen internes TMS.

Massenspektrometer: AEI MS 902.

IR-Spektralphotometer: Leitz Modell III, Perkin-Elmer 125.

Polarimeter: Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0.005° von Zeiss.

Röntgendiffraktometer: Syntex PZ_1 ; Mo-K_α -Strahlung

Gaschromatograph: Varian Aerograph Series mit FID.

2. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von Bunge und Weißberger gereinigt^{299,300}. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff destilliert und aufbewahrt.

3. Allgemeine Arbeitsweisen

Auf die Beschreibung von Standardapparaturen wird weitgehend verzichtet. Versuche mit feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen (wie Alkyllithium-Verbindungen und Lithiumamiden) wurden unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Apparaturen wurden im Stickstoffstrom oder Vakuum

mit einer Fächelflamme ausgeheizt. Viele der hergestellten Verbindungen sind sauerstoffempfindlich und neigen zur Polymerisation; Aufarbeitung und Reinigung dieser Produkte erfolgten ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre.

Für die Bestrahlungen wurden Apparaturen der Firma Normag verwendet (Hg-Hochdrucklampe TQ 150).

4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (20), N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA; zur Trocknung unter Stickstoff zweimal von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert), s-Butyllithium, t-Butyllithium, Kalium-t-butylat (K-O-t-Bu), Diisopropylamin (DIPA), 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) und weitere Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Aldrich, der Fluka AG und Merck-Schuchardt bezogen.

Der Gehalt der Lösung von n-Butyllithium (BuLi) in n-Hexan (Metallgesellschaft AG, Frankfurt), der zwischen 1.40 und 1.60 mol/l betrug, wurde durch Doppeltitration nach Gilman bestimmt ^{301,302}. Die Angaben im experimentellen Teil sind auf eine 1.50 N Lösung umgerechnet.

II. Synthese wichtiger Ausgangsverbindungen

1. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (Quadricyclan 12) ¹⁹

In einer Bestrahlungsapparatur mit Hg-Hochdrucklampe, Rückflußkühler und N₂-Einleitung wurden 300 g (3.25 mol) Norbornadien (20) und 13.5 g (0.112 mol) Acetophenon in 1.5 l wasserfreiem Ether vorgelegt. Man bestrahlte unter N₂-Atmosphäre und magnetischen Rühren 10 bis 14 d. Alle zwei d entfernte man am Kühlmantel der Lampe abgeschiedenes Polymeres, das die Lichtausbeute verminderte. Der Umsatz wurde von Zeit zu Zeit im ¹H-NMR-Spektrum überprüft. Nach beendeter Belichtung wurde der Ether über eine Lösungsmittelbrücke entfernt;

man gewann nach Destillation über eine 40 cm-Vigreuxkolonne 210-240 g (70-80 %) Quadricyclan vom Siedepunkt 109 °C. Dieses Material enthielt meist geringe Anteile von Norbornadien, die man nach zwei Arbeitsweisen entfernen konnte:

a. Man erhielt reines 12 nach erneuter Fraktionierung über eine große Spaltrohrkolonne bei 60 °C/145 Torr.

b. 12, das noch geringe Reste von 20 enthielt, wurde mit etwa 5 Mol-% 4-Nitrophenylazid versetzt. Man ließ das Gemisch drei d bei Raumtemp. im Dunkeln stehen und zog dann 12 am Wasserstrahlvak. in eine gut gekühlte Vorlage. Der feste Rückstand wurde verworfen. Die Verwendung eines Lösungsmittels bei dieser Reinigungsoperation war nicht nötig.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 (schmales m, 6 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.01 (m, 2 H, 3-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.77 (d, J_{13C-1H} = 183.2 Hz, C-1, C-5, C-6, C-7), 23.04 (d, J_{13C-1H} = 165.9 Hz, C-2, C-4), 32.03 (t, J_{13C-1H} = 132.2 Hz, C-3).

MS (70 eV): m/e = 92 (42 %, M⁺), 91 (100 %), 66 (16 %), 65 (16 %), 51 (5 %), 45 (3 %), 39 (11 %).

2. Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (Rh(I) 80)

1.40 g (RhCl₃)_{aq} und 4.00 g (43.4 mmol) 20 wurden 2 d in 20 ml 96-proz. Ethanol unter N₂-Atmosphäre gerührt. Der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde in der Kälte abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen und im Vak. getrocknet. Das so gewonnene Material wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nach Umkristallisieren aus CHCl₃/Petroläther (Sdp. 40-80 °C) erhielt man 1.24 g feiner, gelber Kristalle, die sich bei 240 °C zersetzten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.66 (m, 2 H), 3.12-3.20 (m, 2 H), 3.68-3.88 (m, 4 H).

3. Allgemeine Vorschrift: 1-Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF

Zu 8.24 g (58.3 mmol) TMP (rein) oder 5.90 g (58.3 mmol) DIPA (gelöst in 10 ml n-Pentan) tropfte man unter magnetischem Rühren bei -78°C 38.8 ml (58.3 mmol) BuLi in n-Hexan. Das Lösungsmittel wurde im Vak. aus einem 15°C -Bad entfernt. LTMP blieb als harzartige, gelblich-orange bis leicht rötlich gefärbte Masse zurück, LDA als weißes Pulver. Das jeweilige Amid wurde in 30-50 ml wasserfreiem THF aufgenommen; anschließend brachte man die Lösung auf die gewünschte Temperatur.

III. Metallierungen am Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan

1. 1-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptyllithium (13) in THF oder n-Hexan

a) Mit BuLi/THEDA bei Raumtemp.: 50.0 g (540 mmol) 12 und 40.0 g (340 mmol) TMEDA wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben vorgelegt. Unter Rühren tropfte man während 2.5 h 226 ml (340 mmol) einer Lösung von BuLi in n-Hexan zu. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. noch 36-48 h gerührt. Man zog den größten Teil des Lösungsmittels von der hellen Suspension im Vak. in eine mit Trockeneis/Isopropanol gekühlte Falle. Der halbfeste Rückstand wurde in 150 ml wasserfreiem THF gelöst; man verwendete die grünlich-braune Lösung für weitere Umsetzungen.

b) Mit BuLi/TMEDA bei erhöhter Temp.: Man verfuhr wie unter a), setzte jedoch vor der BuLi-Zugabe einen Rückflußkühler auf und erwärmte die Mischung von 12 und TMEDA auf $50-60^{\circ}\text{C}$ (Ölbad). Nach dem Zutropfen ließ man auf Raumtemp. kommen und rührte noch 15-18 h. Dabei fiel 13 als farbloser oder schwach gelbbrauner Niederschlag aus; die überstehende Lösung war dunkelbraun bis schwarz. Die Suspension wurde wie unter a) weiterverarbeitet.

c) Mit BuLi/K-O-t-Bu: Man legte im 250 ml-Dreihalskolben 11.2 g (100 mmol) K-O-t-Bu in 40 ml wasserfreiem n-Hexan und 6.90 g (74.9 mmol) 12 vor. Unter kräftigem magnetischem Rühren tropfte man in 90 min unter Eiskühlung 66.6 ml (100 mmol) BuLi in n-Hexan zu, wobei sich der Ansatz dunkel verfärbte. Nach 18 h bei Raumtemp. wurden die Umsetzungen von 13 durchgeführt. Ein Lösungsmittelaustausch war nicht möglich, da das Reagens THF rasch angriff.

2. Isolierung von 1-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptyllithium

Man bereitete mit 5.00 g (54.3 mmol) 12, 4.00 g (34.0 mmol) TMEDA und 22.7 ml (34.0 mmol) BuLi in n-Hexan nach Vorschrift a) 34.0 mmol 13 in n-Hexan und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Der halbfeste Rückstand wurde bei 15 °C/0.001 Torr getrocknet. Eine Probe des so gewonnenen fast farblosen Materials wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und in C₆D₆ gelöst. Die Spektren wurden nach jeweils 30 min, 60 min, 2 h, 4 h und 12 h aufgenommen. Am Anfang lag nur der TMEDA-Komplex von 13 vor; nach 12 h hatte er das Lösungsmittel metalliert und die Signale von 12 und TMEDA traten auf.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.90-1.70 (mehrere m, 7 H), 2.10 (s, 16 H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 16.48 (d), ±17.0 (m, C-1), 19.21 (d), 22.21 (d), 28.46 (d), 33.91 (t, C-3), 46.30 (q, TMEDA-CH₃), 57.71 (t, TMEDA-CH₂).

3. [1-D]-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (33)

1.84 g (20.0 mmol) 12 und 2.32 g (20.0 mmol) TMEDA wurden im 100 ml-Dreihalskolben vorgelegt. Man tropfte unter Rühren während 1 h 13.3 ml (20.0 mmol) BuLi in n-Hexan zu. Nach 48 h bei Raumtemp. gab man unter Eiskühlung 2.00 g (100 mmol) D₂O mit der Spritze durch ein Septum vorsichtig zu, löste nach 1 h den Niederschlag mit dest. Wasser, trennte ab, schüttelte die wäßrige Phase mit zweimal 30 ml Ether aus und

wusch die vereinigten organischen Extrakte mit 2 N HCl, 2 N NaOH und Wasser. Nach Trocknen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne bei 109 °C 1.62 g (88 %) 33.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (schmales m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.01 (m, 2 H, 3-H₂).

MS (70 eV): $m/e = 93$ (41 %, M^+), 92 (100 %), 67 (12 %), 66 (27 %), 65 (13 %), 39 (11 %).

Man versetzte im NMR-Versuch etwa 100 mg 33 in CDCl_3 mit etwas Rh(I) und erhielt [2-0]-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (34) mit einem Deuterierungsgrad von 95-100 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (mc, 2 H, 7-H₂), 3.56 (mc, 2 H, 1-H, 4-H), 6.71 (mc, 3 H, 3-H, 5-H, 6-H).

4. Dimetallierung von Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan

4.1. [D₂]-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (36b)

Zu einer bei 60 °C gehaltenen Mischung von 1.84 g (20.0 mmol) 12 und 23.2 g (200 mmol) TMEDA gab man innerhalb von 2 h 133 ml (200 mmol) BuLi in n-Hexan. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte 24 h und gab dann zu der orangefarbenen Suspension unter Kühlung auf - 78 °C (Trockeneis/Isopropanol) vorsichtig 10.0 ml (500 mmol) D₂O. Nach 15 min löste man den Niederschlag in destilliertem Wasser, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit 100 ml 2 N HCl, mit 100 ml 2 N NaOH und 100 ml dest. Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Fraktionierung gewann man 0.96 g (52 %) 36b.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (m, 4 H), 2.00 (m, 2 H).

Man versetzte im NMR-Versuch etwa 100 mg 36b in CDCl_3 mit etwas Rh(I) und gewann so [D₂]-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (37b) mit einem Deuterierungsgrad von etwa 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.94$ (mc, 2 H), 3.46 (mc, 2 H), 6.65 (m, 2 H).

MS (70 eV): m/e = 94 (36 %), 93 (100 %), 92 (89 %), 91 (13 %).

4.2. 1,6-Dimethyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (39)

Das Dianion 35b wurde, wie unter 4.1. beschrieben, aus 12 und einem zehnfachen Überschuß an BuLi/TMEDA bereitet. Unter Kühlung mit Trockeneis/Isopropanol auf - 78 °C wurden aus einem auf - 60 °C gekühlten Tropftrichter 56,8 g (400 mmol) Methyljodid in 100 ml wasserfreiem Ether zugetropft. Besonders am Anfang verlief die Reaktion, bei der ein gelblicher Niederschlag von Lithiumjodid entstand, äußerst heftig. Um ein Zusammenbacken des Niederschlags zu verhindern, wurden ein Magnet- und ein KPG-Rührer gleichzeitig eingesetzt. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 2 h gerührt. Man löste den Niederschlag in dest. Wasser, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Auszüge mit 2 N HCl, 2 N NaOH und dest. Wasser und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittelgemisch wurde abdestilliert; der Rückstand zeigte im MS Peaks bei m/e = 120 (39) und, viel intensiver, bei m/e = 106 (41). Durch Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne konnte bei 38-41 °C/37 Torr 39 angereichert werden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (s, 6 H, CH₃), 1.38 (m, 4 H, 2-H, 4-H, 5-H, 7-H), 1.96 (m, 2 H, 3-H₂).

MS (70 eV): m/e = 120 (13 %, M⁺), 119 (40 %), 105 (63 %), 91 (58 %) (Nur ein ganz geringer Teil des Materials kann 41 sein; im MS (70 eV) treten dort auf: 106 (38 %, M⁺), 105 (26 %)).

4.3. 2,5-Dimethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (40)

39 wurde in etwas wasserfreiem Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze Rh(I) versetzt. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde über eine kleine Spaltrohrkolonne entfernt, 40 durch präparative Gaschromatographie gereinigt (Carbowax 20 M

auf Kieselgur, Säulentemp. 110 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.82 (d, 6 H, CH_3), 1.94 (m, 2 H, 7- H_2), 3.12 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.08 (m, 2 H, 3-H, 6-H).

MS (70 eV): m/e = 120 (29 %, M^+), 105 (41 %), 91 (100 %).

5. Quadricyclan und Überschuß t-Butyllithium/TMEDA oder BuLi/K-O-t-Bu

a) Quadricyclan und t-Butyllithium/TMEDA: Zu 50.0 ml (75 mmol) t-Butyllithium in n-Pentan tropfte man 9.10 g (75.0 mmol) TMEDA unter Eiskühlung zu. Bei Raumtemp. gab man 0.69 g (7.50 mmol) 12 zu und rührte 8 d. Unter Kühlung auf - 78 °C (Trockeneis/Isopropanol) gab man aus einer Spritze durch ein Septum vorsichtig 4.00 g (200 mmol) D_2O zur rötlich verfärbten Lösung. Nach 1 h wurde der feste Niederschlag mit dest. Wasser gelöst. Man trennte die Phasen, wusch mit zweimal 30 ml 2 N HCl, mit 30 ml 2 N NaOH und 30 ml dest. Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde über eine kleine Spaltrohrkolonne destilliert. Man gewann 0.51 g (74 %) 1-D-Quadricyclan 33; MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren mit denen einer authentischen Probe identisch.

b) 12 und BuLi/K-O-t-Bu: Zu 11.2 g (100 mmol) K-O-t-Bu und 0.921 g (10.0 mmol) 12 in 80 ml wasserfreiem n-Hexan tropfte man während 90 min bei 0 °C unter kräftigem magnetischem Rühren 66.7 ml (100 mmol) BuLi in n-Hexan. Nach 2 d bei Raumtemp. arbeitete man wie unter a) auf. Die Destillation lieferte 0.74 g (81 %) 33, dessen MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit denen einer authentischen Probe übereinstimmten.

6. Metallierung des 1-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptans (41)

Im 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 2.12 g (20.0 mmol) 1-Methylquadricyclan 41 und 1.74 g (15.0 mmol) TMEDA vorgelegt und im Ölbad auf 65 °C er-

hitzt. Man tropfte unter Rühren innerhalb von 90 min 10.0 ml (15.0 mmol) BuLi in n-Hexan zu und ließ auf Raumtemp. kommen. Nach 18 h gab man vorsichtig 5.00 ml (250 mmol) D₂O zu. Nach einstdg. Rühren wurden 20 ml dest. Wasser und 20 ml Ether zugesetzt. Man trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige noch dreimal mit je 15 ml Ether, wusch die organischen Auszüge mit 20 ml 2 N HCl, 20 ml 2 N NaOH und dest. Wasser und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittel wurde an einer Kolonne abdestilliert, das deuterierte 1-Methylquadricyclan über eine kleine Spaltrohrkolonne gereinigt. Eine 100 mg-Probe wurde in C₆D₆ gelöst und mit etwas Rh(I) versetzt. Nach der Umlagerung ergab die Integration des ¹H-NMR-Spektrums die Verhältnisse an 45, 46 und 47. Die Gesamtausbeute an [D₁]-2-Methylbicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien betrug 95-100 % (beide Olefinsignale zeigten 2.25 H und 0.75 D an: ± 100 % bezogen auf BuLi).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.80 (d, J = 2 Hz, 3 H, CH₃), 2.08 (m, 2 H, 7-H₂), 3.20 (m, 1 H, 1-H), 3.51 (m, 1 H, 4-H), 6.32 (m, 0.75 H, 3-H), 6.90 (m, 1.50 H, 5-H, 6-H).
MS (70 eV): m/e = 107 (M⁺).

IV. Norbornadien und lithiumorganische Verbindungen

1. Norbornadien und BuLi/TMEDA

Zu einer Mischung von 10.0 g (109 mmol) 20 und 8.00 g (69.0 mmol) TMEDA tropfte man bei 60 °C 46.0 ml (69.0 mmol) BuLi in n-Hexan. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort schwarz und kam leicht zum Sieden. Nach beendeter Zugabe ließ man auf Raumtemp. kommen und rührte noch 15 h. Dann wurden unter Eiskühlung 100 ml dest. Wasser zugegeben und das Zweiphasengemisch in 100 ml Ether eingegossen. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N HCl, 2 N NaOH und dest. Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer gingen bei einer Kurzwegdestillation bis 120 °C (Bad) bei 12 Torr 7.04 g (68 %)

des gelblichen Produktgemisches über. Die gaschromatographische Analyse ergab ein Produktverhältnis von etwa 3:1 für 3-n-Butyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (28) und 5-n-Butylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (29) (4 m Carbowax 20 M auf Kieselgur, Säulentemp. 150 °C).

a) 5-n-Butylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (29):

¹H-NMR (CDCl₃; aus dem Rohmaterial): δ = 2.49 (m, 1 H, 4-H), 2.75 (m, 1 H, 1-H), 6.01 (mc, 2 H, 2-H, 3-H).

b) 4-Nitrophenylazid-Addukt 48 aus 29: 5.00 g (33.3 mmol) des aus der Umsetzung von BuLi/TMEDA mit 20 erhaltenen Destillats wurden in 5 ml trockenem Toluol gelöst und mit 2.46 g (15.0 mmol) 4-Nitrophenylazid versetzt. Man ließ 3 d im Dunkeln stehen, filtrierte das ausgefallene Addukt ab, wusch mit wenig eiskaltem Toluol und kristallisierte 8(9)-n-Butyl-3-p-nitrophenyl-3,4,5-triaza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6-exo}]dec-4-en aus Essigester um; Schmp. 160-161 °C (Zers).

IR (KBr): 2940, 2910, 1595, 1493, 1368, 1330.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80-1.63 (mehrere sich überlagernde m, mc bei 0.92, 1.28, 1.15; insgesamt 14 H), 2.55 (mc, 2 H), 3.60 (d, J = 5.5 Hz, 1 H), 4.57 (d, J = 5.5 Hz, 1 H), 7.20, 8.13 (AA'BB'-System, J = 6 Hz, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.04 (d), 22.68 (t), 29.12, 29.90, 33.18, 35.61, 38.56, 40.04, 45.22 (d), 59.26 (d), 88.39 (d), 112.97 (d), 125.67 (d), 141.55 (s), 145.00 (s).

MS (70 eV): m/e = 286 (19 %, M-N₂), 271 (2 %), 257 (3 %), 243 (8 %), 229 (26 %), 202 (68 %), 201 (100 %), 164 (25 %), 155 (18 %), 151 (20 %), 107 (16 %), 105 (14 %), 93 (22 %), 91 (29 %), 79 (27 %), 67 (16 %), 41 (24 %).

C₁₇H₂₂N₄O₂ (314.39) Ber. C 64.95 H 7.05 N 17.82
Gef. C 64.96 H 6.82 N 17.67

c) 3-n-Butyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (28): Das nach Abtrennen des 4-Nitrophenylazid-Adduktes 48 erhaltene Filtrat wurde destilliert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels gingen 2.90 g 28 bei 70 °C/12 Torr über; n_D²⁰ = 1.4637 (Lit. ⁴⁶: 1.464).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.68-1.75 (mehrere sich überlagernde m, mc bei 0.88, 0.97, 1.23, 1.35, 1.68, insgesamt 18 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.57, 11.45, 14.12, 14.88, 23.08, 29.02, 29.30, 30.70, 32.93, 34.17, 45.14 (d).

MS (70 eV): m/e = 150 (47 %, M^+), 135 (3 %), 122 (10 %), 121 (12 %), 108 (29 %), 107 (19 %), 93 (100 %), 91 (33 %), 80 (75 %), 79 (74 %), 77 (32 %), 66 (58 %), 41 (25 %), 39 (15 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ (150.14) Ber. C 87.93 H 12.09
Gef. C 88.06 H 11.91

2. Norbornadien und 1-Quadricyclyllithium/TMEDA

Nach der oben angegebenen Vorschrift (S. 120, Variante a) wurden 100 mmol 1-Quadricyclyllithium 13 in 120 ml THF dargestellt. Die Lösung wurde innerhalb von 2 h unter Eiskühlung und kräftigem Rühren zu 9.21 g (100 mmol) 20 in 50 ml wasserfreiem THF getropft. Die fast undurchsichtige, schwarze Lösung wurde nach dem Auftauen noch 20 h bei Raumtemp. gerührt. Unter guter Eiskühlung gab man 120 ml 2 N NaOH vorsichtig zu und goß das klare Gemisch in 50 ml Ether. Man trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit je 40 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über HgSO_4 . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und von TMEDA zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohmaterials nur eine sehr schwache Olefinbande (CDCl_3 ; δ = 6.02 (m): 49). Die spektroskopisch ermittelte Ausbeute betrug 73 % ($^1\text{H-NMR}$ -Integration der Olefinbanden von 49 und des nach Zugabe von Rh(I) aus 50 gebildeten Norbornadiens 66a gegen Toluol als internen Standard). Die Destillation lieferte bei 70-100 °C (Bad)/0.005 Torr 7.90 g (44 %) 5-(1-Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (49) und 1-Nortricyclylquadricyclan 50. Der Rückstand enthielt neben Polymeren weiteres Material, das sich bei längerer thermischer Beanspruchung jedoch zersetzte.

Das Destillat wurde mit 0.50 g (3.0 mmol) 4-Nitrophenylazid versetzt und 4 d im Dunkeln aufbewahrt. Anschließend gingen im Hochvak. bei 80 °C (Bad)/0.001 Torr 6.63 g (36 %) 1-(3-Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptyl)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan (1-Nortricycylquadracyclan 50) als orangegelbes Öl vom Sdp. 60-63 °C/0.001 Torr über. Das gewonnene Produkt enthielt nach dem ¹³C-NMR-Spektrum beide Diastereomere etwa im Verhältnis von 1:1.

IR (Film): 3060, 2925, 2850, 1455, 1442, 1299, 1249, 1180, 930, 903, 822, 803, 770, 757.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.57-2.13 (mc bei 0.93, 1.01, 1.19, 1.34, 1.39, 1.74, 1.90, 2.04; insgesamt 16 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.83, 10.62, 11.16, 12.86, 13.58, 13.81, 16.46, 17.12, 17.31, 19.53, 23.97, 24.37, 25.60, 26.94, 28.06, 29.34, 29.80, 31.99, 32.03, 32.15, 34.19, 34.59, 43.06, 43.41.

MS (70 eV): m/e = 184 (38 %, M⁺), 169 (6 %), 155 (9 %), 143 (11 %), 141 (9 %), 128 (14 %), 117 (43 %), 115 (17 %), 105 (10 %), 93 (37 %), 91 (43 %), 79 (16 %), 77 (26 %), 66 (100 %), 51 (8 %), 41 (10 %), 39 (13 %).

C₁₄H₁₆ (184.28) Ber. C 91.25 H 8.75
Gef. C 91.31 H 9.03

3. Norbornadien und Lithiumamide

Zwei typische Versuche seien herausgegriffen:

a) Nach der allgemeinen Vorschrift (S. 120) wurden 160 mmol LDA in n-Hexan dargestellt. Man gab während 30 min 11.0 g (120 mmol) Norbornadien zu. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. fügte man der Reaktionsmischung 25.5 g (180 mmol) Methyljodid zu und rührte noch 3 h. Nach Wasserzugabe wurden die organischen Bestandteile mit Ether extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Destillation des Rohmaterials wurden die einzelnen Fraktionen im ¹H-NMR-Spektrum und im MS untersucht. Man

fand weder 2-Methylnorbornadien noch Additionsprodukte;
10.2 g (93 %) 20 wurden wiedergewonnen.

b) Nach der allgemeinen Vorschrift (S. 120) stellte man
160 mmol LDA in 80 ml wasserfreiem THF her. Man verfuhr dann
wie unter a) beschrieben. Die Destillation lieferte 10.0 g
(91 %) 20; Produkte wurden nicht festgestellt.

V. 1-Quadricyclyllithium und Carbonylverbindungen

1. Allgemeine Vorschrift

Man bereitete nach Vorschrift a) (S. 120) mit 10.0 g
(109 mmol) 12 eine Suspension von 1-Quadricyclyllithium 13
(65 mmol) in n-Hexan und gab wasserfreies THF zu, bis sich der
Niederschlag löste. Unter guter Eiskühlung und kräftigem Rüh-
ren tropfte man in 30 min 60.0 mmol der Carbonylverbindung in
30 ml n-Hexan zu. Man rührte 5 h bei Raumtemp., hydrolysierte
vorsichtig unter Kühlung mit 50 ml dest. Wasser, trennte ab,
extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether,
trocknete die organischen Auszüge über $MgSO_4$ und entfernte die
Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Destillation des
Rohprodukts lieferte zu 70-85 % die Quadricyclylcarbinole 52.

2. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl-methyl-carbinol (52a)

Mit 2.64 g (60.0 mmol) Acetaldehyd isolierte man 6.94 g
(85 %) 52a vom Sdp. 85-86 °C/12 Torr als Diastereomerengemisch.

IR (Film): 3380, 3080, 2990, 2960, 2880,

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.06 und 1.16 (2 d, J = 6 Hz, 3 H,
CH₃), 1.30-1.63 (mehrere sich überlagernde m, 5 H, H-2,
H-4, H-5, H-6, H-7), 1.97 (schmales m, 2 H, 3-H₂),
2.21-3.33 (m, 1 H, OH), 3.81 und 3.83 (q, J = 6 Hz, 1 H,
CH-OH).

¹³C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.51 und 13.55 (2 d), 15.21 und 15.50
(2 d), 17.75 und 18.81 (2 d), 19.81 und 20.87 (2 q,

$\underline{\text{CH}_3}$), 24.10 und 24.19 (2 d), 26.75 und 27.55 (2 d),
31.77 und 31.95 (2 t, C-3), 33.91 und 34.11 (2 s, C-1),
67.06 und 67.32 (2 d, $\underline{\text{CH-OH}}$).

MS (70 eV): m/e = 136 (35 %, M^+), 121 (32 %), 117 (43 %),
102 (50 %), 93 (75 %), 92 (45 %), 91 (95 %), 77 (70 %),
67 (50 %), 66 (100 %), 65 (55 %).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19) Ber. C 79.37 H 8.88
Gef. C 78.67 H 9.10

3. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl-dimethylcarbinol (52b)

Man erhielt mit 3.48 g (60.0 mmol) Aceton 6.94 g (77 %)
52b als gelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 85 °C/12 Torr.

IR (Film): 3400 (st, OH), 3090, 2980, 2940, 2880.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.11 (s, 6 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.53 (m, 5 H, 2-H,
4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.85 (schmales m, 1 H, $\underline{\text{OH}}$), 1.97
(m, 2 H, 3-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.29 (d), 15.72 (d), 18.22 (d), 24.43
(d), 26.58 (d), 26.80 (q, $\underline{\text{CH}_3}$), 27.11 (q, $\underline{\text{CH}_3}$), 32.01
(t, C-3), 37.59 (s, C-1), 69.44 (s, $\underline{\text{C-OH}}$).

MS (70 eV): m/e = 150 (27 %, M^+), 135 (21 %), 117 (28 %),
107 (32 %), 91 (64 %), 79 (32 %), 66 (100 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22) Ber. C 79.96 H 9.39
Gef. C 80.01 H 9.59

4. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl-methyl-phenyl-carbinol (52c)

Mit 7.21 g (60.0 mmol) Acetophenon gewann man 10.44 g
(82 %) 52c als Diastereomerenngemisch vom Sdp. 75 °C/0.1 Torr.

IR (Film): 3430 (st, OH), 3090, 3000, 2970, 2880, 1595,
1495, 1440, 1365.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.24 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.45 (m, 5 H, 2-H,
4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.98 (m, 2 H, 3-H₂), 2.33 (m, 1 H,
 $\underline{\text{OH}}$), 7.30 (m, 5 H, C_6H_5).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.14, 13.36, 15.90, 16.63, 17.69,$
 $19.36, 24.53, 24.75, 25.99$ (9 d), 27.62 und 27.81 (2
q, $\underline{\text{CH}_3}$), 28.32 (d), 31.89 und 32.05 (2 t, C-3), 37.83
und 38.07 (2 s, C-1), 73.39 und 73.84 (2 s, $\underline{\text{C-OH}}$),
 $125.37, 125.46, 126.61, 126.70, 127.97, 128.03$ (6 d,
aromat. C), 146.11 und 146.96 (2 s, aromat. C-1').
MS (70 eV): $m/e = 212$ (40 %, M^+), 169 (42 %), 147 (38 %),
 128 (50 %), 105 (54 %), 91 (66 %), 77 (42 %), 66
(100 %), 43 (98 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ (212.29) Ber. C 84.87 H 7.60
Gef. C 84.60 H 7.83

5. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl-diphenylcarbinol 52d

Mit 10.92 g (60,0 mmol) Benzophenon isolierte man nach dem
Umkristallisieren des Rohmaterials aus Ether/n-Pentan oder Cy-
clohexan 11.52 g (70 %) 52d als fast farblose Kristallnadeln
vom Schmp. 81-83 °C.

IR (KBr): 3450 (st, OH), 3062, 2935, 2860, 1498, 1449,
1325.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (m, 1 H, 2-H), 1.54 (m, 4 H, 4-H,
5-H, 6-H, 7-H), 1.98 (m, 2 H, 3-H₂), 2.42 (m, 1 H, $\underline{\text{OH}}$),
 7.05 (m, 10 H, C_6H_5).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.33, 17.29, 18.26, 25.20, 27.35$
(5 d, C-2, C-4, C-5, C-6, C-7), 31.80 (t, C-3), 37.44
(s, C-1), 78.69 (s, $\underline{\text{C-OH}}$), $126.79, 126.97, 127.18,$
 $127.58, 127.94$ (5 d, aromat. C), 145.27 (s, aromat.
C-1').

MS (70 eV): $m/e = 274$ (39 %, M^+), 209 (31 %), 169 (37 %),
 142 (24 %), 105 (100 %), 91 (25 %), 77 (50 %), 66
(19 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ (274.36) Ber. C 87.56 H 6.61
Gef. C 87.54 H 6.49

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 274.13576 Gef. 274.136 (MS)

VI. Elektrophile Funktionalisierungen von 1-Tetracyclo-
[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptyllithium

1. 1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (14)

a) Man tropfte eine Lösung von 340 mmol 13 in THF unter Eiskühlung und kräftigem magnetischen Rühren während 3 h zu einer Lösung von 100 g (520 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid in 400 ml wasserfreiem Ether. Nach beendeter Zugabe entfernte man die Kühlung und rührte noch 2 h bei Raumtemp. Der farblose bis bräunliche Niederschlag wurde in 300 ml dest. Wasser gelöst. Geringe Mengen an Teer, die nur bei zu schneller Zugabe von 13 oder ungenügender Kühlung entstanden, wurden durch Filtration über Glaswolle entfernt. Man trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige noch dreimal mit je 80 ml Ether. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit je 300 ml 2 N HCl und 2 N NaOH (oder 2 N Na₂CO₃-Lösung) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde bei Normaldruck über eine Vigreuxkolonne abdestilliert, die flüchtigen Bestandteile des Rückstands bei 0.01 Torr in eine mit Trockeneis/Isopropanol gekühlte Falle gezogen. Die Destillation über eine Spaltrohrkolonne lieferte 18.1-23.7 g (42-55 %) 14 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 34-35 °C/12 Torr bzw. 66-67 °C/40 Torr. 14 wurde unter N₂ im Kühlschrank aufbewahrt.

b) Mit 92.0 g (520 mmol) Benzolsulfonsäurechlorid wurden nach der unter a) beschriebenen Arbeitsweise 21.5 g (50 %) 14 gewonnen.

c) Nach der auf S. 121 angegebenen Vorschrift c) wurde 13 aus 20.7 g (225 mmol) 12, 33.6 g (300 mmol) K-O-t-Bu und 200 ml (300 mmol) BuLi in n-Hexan erzeugt. Man überführte die Suspension in einen 500 ml-Tropftrichter und tropfte sie in 2 h unter Eiskühlung und Rühren zu 57.2 g (300 mmol) frisch umkristallisiertem ⁷³ Tosylchlorid in 150 ml wasserfreiem Ether. Nach 2 h bei Raumtemp. gab man 200 ml dest. Wasser zu,

trennte ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 80 ml Ether. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Auszüge über MgSO_4 wurden die Lösungsmittel bei 180 Torr über eine 30 cm-Vigreuxkolonne entfernt; die Destillation des Rückstands über eine Spaltrohrkolonne lieferte bei 66-67 °C und 40 Torr zwischen 7.40 und 9.10 g (26-32 %) 14.

d) Mit 16.8 g (150 mmol) K-O-t-Bu, 20.7 g (225 mmol) 12 und 100 ml (150 mmol) BuLi in n-Hexan wurden 4.14 g (29 %) 14 dargestellt.

IR (Film): 3070, 2940, 2860, 1840-1680, 1585, 1344, 1293, 1257, 1221, 1098, 1038, 952, 941, 920, 903, 888, 835, 824, 798, 745, 727, 713, 703.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.56-2.24 (mehrere sich überlagernde m mit starker Feinstruktur, 7 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.04 (d, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 187.5 Hz, C-6), 23.65 und 24.92 (2 d, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 188.0 Hz bzw. 190.5 Hz, C-5 und C-7), 26.97 (d, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 167.5 Hz, C-4), 31.23 (t, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 133.0 Hz, C-3), 31.73 (d, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ = 170.5 Hz, C-2), 45.77 (s, C-1).

MS (70 eV): m/e = 126, 128 (39 %, M^+), 100, 102 (32 %), 91 (100 %), 66 (31 %).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ (126.59) Ber. C 66.42 H 5.57

Gef. C 66.29 H 5.62

2. 1-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (41)

a) Eine aus 20.0 g (217 mmol) 12, 15.3 g (132 mmol) TMEDA und 88.0 ml (132 mmol) BuLi bereitete Lösung von 13 in THF wurde in 2 h zu 25.0 g (176 mmol) frisch destilliertem Methyliodid in 150 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 4 h bei Raumtemp. löste man den hellen Niederschlag in 150 ml dest. Wasser, trennte ab und schüttelte die wäßrige Phase noch dreimal mit je 40 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit je 120 ml 2 N HCl und 2 N NaOH gewaschen und über MgSO_4

getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zog man die flüchtigen Bestandteile bei 0.01 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle. Bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne erhielt man 7.01 g (50 %) 41 vom Sdp. $28^{\circ}\text{C}/15$ Torr.

b) Wie unter a) wurde aus 20.0 g (217 mmol) 12 eine Suspension von 13 in *n*-Hexan bereitet. Unter guter Eiskühlung und kräftigem Rühren tropfte man aus einem gekühlten Tropftrichter 16.7 g (176 mmol) Methylbromid in 30 ml wasserfreiem Ether zu und arbeitete nach 4 h auf wie unter a) beschrieben. Die Destillation lieferte 6.70 g (48 %) 41.

c) Man erzeugte 13 nach Methode c) (S.121) mit BuLi und K-O-*t*-Bu. Aus einem auf -78°C gekühlten Tropftrichter wurden unter Rühren und Eiskühlung des Reaktionsgefäßes 18.0 g (190 mmol) Methylbromid zugegeben. Man versetzte nach 30 min mit 70 ml dest. Wasser, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml Ether und trocknete die organischen Auszüge über MgSO_4 . Die destillative Aufarbeitung lieferte über eine 10 cm-Vigreuxkolonne 5.41 g (68 %) 41 bei $50-52^{\circ}\text{C}/60$ Torr.

IR (Film): 3060, 2935, 2855, 1470-1420, 1273, 1236, 1178, 1085, 924, 900, 855, 843, 820, 810, 765, 747, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s, 3 H, CH_3), 1.43 (mc, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.98 (m, 2 H, 3- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 12.93 (d), 14.68 (d), 16.87 (q, CH_3), 22.83 (d), 22.93 (d), 24.28 (s, C-1), 30.76 (d), 31.95 (t, C-3).

MS (70 eV): $m/e = 106$ (38 %, M^+), 105 (26 %), 91 (100 %), 66 (59 %).

C_8H_{10} (106.17) Ber. C 90.51 H 9.49

Gef. C 90.43 H 9.75

3. 1-Bromotetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (53a)

In einem Dreihalskolben wurden unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung 46.9 g (250 mmol) 1,2-Dibromethan oder (besser) 47.0 g (200 mmol) 4-Toluolsulfonsäurebromid ³⁰³ (frisch umkristallisiert aus Ether/n-Pentan) in 200 ml wasserfreiem Ether vorgelegt. Während 2 h gab man eine aus 20.0 g 12 bereitete Lösung von 13 (130 mmol) in THF zu. Dabei entstand ein gelber bis schmutzig-brauner Niederschlag. Nach 15 h bei Raumtemp. arbeitete man unter N₂-Atmosphäre auf: man gab 100 ml dest. Wasser zu, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Auszüge mit je 100 ml 2 N HCl, 2 N NaOH und dest. Wasser und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Die mehrfache Fraktionierung des rotbraunen Rohmaterials unter N₂ ergab bei 56 °C/12 Torr 5.82 g (26 %) der reinen, farblosen, tränenreizenden Flüssigkeit 53a, die unter Licht- und Luftausschluß im Kühlschrank wenige Tage haltbar war. Mit Dibromethan wurden nur 1.58 g (7 %) 53a isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48-2.28 (mehrere sich überlagernde m mit starker Feinstruktur, 7 H; das Spektrum ähnelt dem von 14).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.00 (d), 24.48 (d), 25.09 (d), 27.13 (d), 31.55 (t, C-3), 32.37 (d), 34.19 (s, C-1).
MS (70 eV): m/e = 172, 170 (22 %, M⁺), 146, 144 (15 %), 91 (100 %), 81, 79 (5 %), 66 (50 %), 65 (44 %), 63 (12 %), 51 (8 %), 45 (6 %), 39 (21 %).

C₇H₇Br ⁷⁹ Ber. 169.973 Gef. 169.974 (MS)

C₇H₇Br (171.037) Ber. C 49.16 H 4.12
Gef. C 50.98 H 4.57

4. 1-Methylthio-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (53b)

Wie oben wurden 130 mmol 13 in THF während 2 h zu 20.0 g (212 mmol) Dimethyldisulfid in 150 ml wasserfreiem Ether un-

ter Eiskühlung und kräftigem Rühren getropft. Der blaßgelbe Niederschlag wurde nach 5 h in 150 ml Wasser gelöst. Man extrahierte nach der Phasentrennung die wäßrige Phase noch dreimal mit je 40 ml Ether. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit je 150 ml 2 N HCl und 2 N NaOH gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde vorsichtig abgezogen; beim Versuch der Destillation lagerte 53b teilweise zu 2-Methylthionorbornadien 66h um. Die Ausbeute eines Gemisches, das 53b und 66h etwa im Verhältnis 1:1 ($^1\text{H-NMR}$) enthielt, betrug 10.0 g (55 %). Durch fraktionierte Destillation konnten 4.20 g eines 9:1-Gemisches von 53b und 66h abgetrennt werden. 53b wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das MS und die Überführung in 66h mit Rh(I) charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.53-1.75 (m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.05 (mc, 2 H, 3- H_2), 2.17 (s, 3 H, CH_3).

MS (70 eV): m/e = 138 (35 %, M^+), 91 (50 %), 66 (100 %).

5. 1-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (53c)

Zu einer kräftig gerührten Lösung von 21.6 g (200 mmol) Trimethylsilylchlorid in 200 ml wasserfreiem Ether wurde unter Eiskühlung innerhalb von 2 h eine THF-Lösung des Anions 13 (130 mmol) zugetropft. Dabei entstand sofort ein heller Niederschlag. Nach 15-stdg. Rühren bei Raumtemp. gab man 100 ml dest. Wasser zu, trennte ab, extrahierte mit dreimal 50 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml 2 N HCl, zweimal 50 ml 2 N NaOH und 50 ml dest. Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wurde das bräunliche Rohmaterial fraktioniert. Bei 53 °C/12 Torr gingen 11.7 g (55 %) 53c als farblose Flüssigkeit über.

IR (Film): 3040, 2940, 2830, 1258, 1239, 1120, 978, 945, 903, 880-790 (Maxima bei 853, 833, 805), 745, 755, 688.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{-CHCl}_3$ als Standard): δ = - 0.03 (s, 9 H, CH_3), 1.24-1.57 (m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H),

2.09 (mc, 2 H, 3-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, i-CHCl₃ als Standard): δ = - 2.28 (q, CH₃), 12.66 (s), 14.21 (d), 14.69 (d), 19.14 (d), 21.98 (d), 27.71 (d), 32.78 (t, C-3).

MS (70 eV): m/e = 164 (9 %, M⁺), 149 (10 %), 123 (4 %), 121 (7 %), 98 (2 %), 91 (2 %), 83 (28 %), 73 (65 %), 66 (100 %), 59 (6 %), 45 (7 %), 43 (7 %), 39 (5 %).

C₁₀H₁₆Si (164.32) Ber. C 73.09 H 9.81

Gef. C 72.47 H 9.63

6. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester (53d)

Unter kräftigem Rühren und guter Eiskühlung tropfte man in 2 h eine aus 20.0 g 12 bereitete Lösung von 13 (130 mmol) in THF zu 18.9 g (200 mmol) frisch destilliertem Chlorameisensäure-methylester (Sdp. 70 °C) in 200 ml wasserfreiem Ether. Der schmutzigbraune Niederschlag wurde nach 2 h bei Raumtemp. in 100 ml Wasser gelöst. Man gab 100 ml Ether zu, trennte ab und wusch die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml Ether. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit 100 ml dest. Wasser extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel und von TMEDA erhielt man nach zweimaliger Destillation über eine Vigreuxkolonne bei 25-26 °C und 0.05 Torr 6.70 g (22 %) 53d als farblose, leicht süßlich riechende Flüssigkeit. Im Rückstand blieb viel Polymeres. Die übliche Aufarbeitung mit 2 N HCl und 2 N NaOH lieferte nur 3.40 g (11 %) 53d.

IR (Film): 3070, 2950, 2870, 1710, 1440, 1383, 1355, 1335, 1308, 1295, 1248, 1224, 1205, 1163, 1115, 1045, 1022, 970, 960, 942, 898, 821, 777, 766, 733, 727.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.53-1.74 (m, 2 H), 1.89-2.06 (m, 1 H), 2.13 (mc, 2 H), 2.17-2.50 (m, 2 H), 3.62 (s, 3 H, CH₃).

MS (70 eV): m/e = 150 (33 %, M⁺), 135 (16 %), 119 (35 %),

91 (100 %), 66 (40 %), 65 (25 %), 59 (20 %), 39 (16 %).
 $C_9H_{10}O_2$ (150.178) Ber. C 71.98 H 6.71
Gef. C 71.67 H 7.02

VII. Nukleophile Austauschreaktionen an 1-Chlorquadricyclan

1. 1-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (41)

Man gab 0.565 g (4.00 mmol) TMP zu 100 ml (120 mmol) Methylolithium in Ether (halogenidfrei, Handelsprodukt) und tropfte unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. in 30 min 5.00 g (39.5 mmol) 14 in 40 ml wasserfreiem Ether zu. Nach 2 d gab man vorsichtig 100 ml dest. Wasser unter Eiskühlung und 80 ml Ether zu. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die organischen Auszüge wurden vereinigt, mit 50 ml 2 N HCl, 50 ml 2 N NaOH und dest. Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 28 °C/15 Torr 1.51 g (36 %) 41, dessen spektroskopische Daten mit denen einer authentischen Probe identisch waren (S. 133).

2. 1-n-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54a)

In einem 250 ml-Dreihalskolben wurden 66.7 ml (100 mmol) BuLi in n-Hexan und 0.565 g (4.00 mmol) TMP vorgelegt. Man zog unter leichtem Erwärmen das Lösungsmittel im Vak. in eine gekühlte Falle und nahm nach dem Abkühlen den festen Rückstand in 60 ml wasserfreiem Ether auf. Beim Zutropfen von 5.00 g (39.5 mmol) 14 in 40 ml wasserfreiem Ether während 60 min erwärmte sich die Lösung leicht und verfärbte sich rötlich; nach 15-stdg. Rühren bei Raumtemp. hatte sich ein heller Niederschlag gebildet. Man tropfte unter Eiskühlung 80 ml dest. Wasser zu, trennte ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether. Die organischen Auszüge wurden mit 50 ml dest. Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte die

Destillation bei 80-90 °C/14 Torr 3.63 g (62 %) 54a.

Wenn man ebenso verfuhr, doch kein TMP zusetzte, isolierte man 1.17-2.05 g (20-35 %) 54a.

IR (Film): 3060, 2950, 2925, 2850, 1460, 1370, 1272, 1237, 1170, 900, 818.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.75-1.55 (mehrere sich überlagernde m, mc bei 0.86, 1.15, 1.40, insgesamt 14 H), 1.94 (m, 2 H, 3- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 13.41 (d), 14.10 (q, CH_3), 17.51 (d), 18.21 (d), 22.63 (t), 24.50 (d), 27.73 (d), 27.96 (s, C-1), 28.69 (t), 29.68 (t), 32.06 (t, C-3).

MS (70 eV): m/e = 148 (16 %), 105 (39 %), 91 (57 %), 66 (100 %), 65 (7 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.25) Ber. C 89.12 H 10.88
Gef. C 88.94 H 10.90

3. 1-s-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54b)

Man legte im 250 ml-Dreihalskolben 150 ml (105 mmol) s-Butyllithium in Cyclohexan (0.70 mol/l ³⁰¹) und 0.565 g (4.00 mmol) TMP vor. Bei Raumtemp. tropfte man 4.50 g (35.5 mmol) 14 zu und rührte noch 24 h. Dann setzte man einen Rückflußkühler auf und erhitze 4 h auf 90 °C. Man tropfte unter Eiskühlung 80 ml dest. Wasser zu, trennte ab, wusch die wäßrige Phase mit dreimal 50 ml Ether, schüttelte die organischen Extrakte mit 70 ml dest. Wasser aus und trocknete über MgSO_4 . Das Lösungsmittelgemisch wurde abgezogen; bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne wurden bei 67 °C/12 Torr 2.05 g (39 %) 54b als Diastereomerenngemisch isoliert.

IR (Film): 3060, 2950, 2920, 2860, 1458, 1368, 1175, 900, 827, 808.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.63-1.58 (mehrere sich überlagernde m, 14 H), 1.94 (m, 2 H, 3- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.99 (d), 13.36 (d), 13.43 (d),

15.58 (d), 16.52 (2 d), 16.75 (d), 18.16 (d), 18.24 (d), 24.24, 24.44, 25.25, 27.02, 27.21, 28.22, 32.05 (2t), 33.03 (s), 33.11 (s), 33.51 (t), 34.05 (t).
 MS (70 eV): m/e = 148 (25 %, M⁺), 119 (35 %), 91 (48 %), 66 (77 %), 57 (100 %).
 C₁₁H₁₆ (148.25) Ber. C 89.12 H 10.88
 Gef. C 87.66 H 11.25

4. 1-t-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54c)

Zu 100 ml (115 mmol) t-Butyllithium in n-Pentan und 0.565 g (4.00 mmol) TMP wurden 4.50 g (35.5 mmol) 14 in 20 ml n-Pentan getropft. Nach 24-stdg. Rühren bei Raumtemp. hatte der Ansatz sich bräunlich verfärbt; ein heller Niederschlag war entstanden. Man gab mit einer Spritze unter Eiskühlung vorsichtig 10 ml dest. Wasser durch ein Septum zu. Man versetzte mit weiteren 70 ml Wasser, trennte ab, schüttelte die wäßrige Phase mit zweimal 40 ml Ether aus, extrahierte die organischen Auszüge mit 2 N HCl, 2 N NaHCO₃-Lösung und Wasser und trocknete über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches erbrachte die Destillation 2.13 g (41 %) 54c bei 62 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (s, 9 H, CH₃), 1.41 (m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.88 (m, 2 H, 3-H₂).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.13 (d), 15.65 (d), 16.74 (d), 24.59 (d), 25.01 (d), 27.28 (q, CH₃), 28.54 (s, C(CH₃)₃), 32.26 (t, C-3), 38.27 (s, C-1).
 MS (70 eV): m/e = 148 (35 %, M⁺), 133 (43 %), 105 (46 %), 91 (62 %), 79 (24 %), 66 (100 %), 57 (97 %).
 C₁₁H₁₆ Ber. 148.1252 Gef. 148.127
 C₁₁H₁₆ (148.25) Ber. C 89.12 H 10.88
 Gef. C 88.74 H 11.13

5. 1-Phenyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54d)

Man legte im 1 l-Dreihalskolben 23.2 g (200 mmol) TMEDA vor und tropfte während 10 min 120 ml (180 mmol) BuLi in

n-Hexan unter kräftigem Rühren zu. Nach weiteren 10 min gab man 600 ml thiophen- und wasserfreies Benzol zur gelben Lösung. Man rührte 3 h bei Raumtemp., zog das Lösungsmittelgemisch im Vak. in eine gekühlte Falle und nahm den rötlich gefärbten Festkörper bei -78°C in wasserfreiem THF auf. Nach der Zugabe von 20.0 mmol LTMP in 10 ml THF (S. 120) wurden in 30 min 6.32 g (50.0 mmol) 14 in 50 ml THF zugetropft. Man ließ langsam von -78°C auf Raumtemp. kommen, rührte noch 15 h und gab dann 150 ml dest. Wasser und 100 ml Ether zu. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 70 ml Ether extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Auszüge über MgSO_4 , entfernte das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer und destillierte über eine 10 cm-Vigreuxkolonne (80°C Bad). Dabei lagerte 54d, das im Rohmaterial neben geringen Mengen an 2-Phenylnorbornadien (66g) vorlag, vollständig um. Man erhielt bei $51\text{--}54^{\circ}\text{C}/0.04$ Torr 2.70 g (32 %) 66g als farbloses Öl, das durch seine analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert wurde (S. 155).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.75$ (breites m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.13 (m, 2 H, 3- H_2), 7.28 (m, 5 arom. H).
MS (70 eV): $m/e = 168$ (M^+).

6. 1-(1'-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)-tetracyclo-
[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54e)

Man legte in einem Schlenk-Kolben 100 ml (150 mmol) BuLi in n-Hexan vor, entfernte das Solvens im Vak. und nahm den Rückstand in 100 ml wasserfreiem Ether auf. Innerhalb von 15 min gab man 15.6 g (165 mmol) frisch über eine 10 cm-Vigreuxkolonne destilliertes Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (Sdp. $104\text{--}105^{\circ}\text{C}$) ³⁰⁴ in 20 ml Ether zu. Man rührte bei Raumtemp. 48 h, brachte den grauen Niederschlag von 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium durch Zugabe von 60 ml wasserfreiem THF in Lösung und tropfte 6.32 g (50 mmol) 14 in 30 ml THF zu. Nach 15 h arbeitete man unter N_2 -Atmosphäre auf. Man gab

unter Eiskühlung (zunächst sehr langsam) 100 ml 2 N NaOH zu, wobei die dunkle Farbe verschwand. Die orange gefärbte organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige dreimal mit je 70 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden bei 0 °C über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer aus einem 10 °C-Bad blieb ein dunkelgelbes Rohöl zurück, dessen ^1H -NMR-Spektrum keine Olefinsignale zeigte. Die spektroskopisch bestimmte Ausbeute (^1H -NMR-Integration gegen CH_2Cl_2 als Standard nach Umlagerung von 54e zu 55 mit Rh(I)) betrug 60 %. Bei einer Kurzwegdestillation zog man die flüchtigen Bestandteile in eine Falle; die Fraktionierung über eine Mikrosplattrohrkolonne lieferte bei 40 °C/0.2 Torr 4.15 g (45 %) 2-(1'-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (55) (S. 157), das anhand einer authentischen Probe identifiziert wurde ⁸².

Man löste unter N_2 3.69 g (20.0 mmol) 55 in 300 ml wasserfreiem n-Pentan und bestrahlte 60 h mit einer Hg-Hochdrucklampe. Nach dem Abfiltrieren des polymeren Niederschlags entfernte man das Lösungsmittel und gewann bei der Destillation über eine kleine Splattrohrkolonne 2.58 g (70 %) 1-(1'-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54e) vom Siedepunkt 25 °C/0.001 Torr als farblose, viskose, außerordentlich luftempfindliche Flüssigkeit.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.29 (schmales m, 7 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 7'-H), 1.43 (schmales m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.95 (schmales m, 2 H, 3-H₂), 2.24 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H).

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.33 (m, 7 H), 1.46 (m, 5 H), 1.99 (t, J = 2 Hz, 2 H), 2.30 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 9.72 (d, C-7'), 13.02 (d), 17.36 (s, C-1'), 17.84 (d), 19.44 (d), 20.69 (t, C-3', C-5'), 21.23 (t, C-4'), 24.44 (d), 27.44 (s, C-1), 28.35 (d), 31.92 (t, C-3), 42.74 (d, C-2', C-6').

MS (70 eV): m/e = 184 (33 %, M⁺), 118 (82 %), 117 (43 %),
115 (17 %), 103 (30 %), 91 (24 %), 86 (68 %), 84 (100 %),
66 (20 %).

C₁₄H₁₆ Ber. 184.1252 Gef. 184.1253 (MS)

C₁₄H₁₆ (182.28) Ber. C 91.24 H 8.76

Gef. C 89.58 H 8.66

7. Bi-1,1'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptyl (54f)

Bereits unter den Bedingungen der Aufarbeitung entstand
beim Versuch, 54f zu erzeugen, ein Gemisch der umgelagerten
Isomeren 57 und 58: S. 158.

8. 1-Ethylthio-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54g)

Zu 7.10 g (50.0 mmol) TMP oder 5.05 g (50.0 mmol) DIPA
und 6.20 g (100 mmol) Ethanthiol tropfte man unter Eiskühlung
und kräftigem magnetischem Rühren 100 ml (150 mmol) BuLi in
n-Hexan, wobei rasch ein weißer Niederschlag entstand. Man
entfernte das Lösungsmittel im Vak. und nahm den Rückstand in
130 ml wasserfreiem THF auf. Unter Eiskühlung gab man in 30
min 5.00 g (39.5 mmol) 14 in 40 ml THF zu. Man ließ auf Raum-
temp. kommen, rührte noch 15 h, gab unter Kühlung 70 ml 2 N
NaOH vorsichtig zu, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase
zweimal mit je 50 ml Ether, wusch die vereinigten organischen
Auszüge mit wenig 2 N NaOH und dest. Wasser und trocknete über
MgSO₄. Nach dem Abrotieren der Lösungsmittel (bis 30 °C Bad-
temp.) lieferte die zweimalige Destillation über eine kurze
Vigreuxkolonne 2.74 g (45 %) 54g vom Sdp. 25 °C/0.1 Torr.

IR (Film): 3060, 2950, 2920, 2850, 1425, 1367, 1253, 1227,
1217, 895, 827, 809, 745.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21-1.76 (mehrere sich überlagernde m,
4 H), 1.33 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH₃), 1.92 (m, 1 H),
2.07 (m, 2 H, 3-H₂), 2.63 (q, J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂-CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.61$ (d), 15.56 (q, CH_3), 22.17 (d), 24.82 (d), 25.23 (d), 27.33 (t, CH_2CH_3), 29.28 (s, C-1), 32.01 (t, C-3), 33.62 (d).

MS (70 eV): $m/e = 152$ (64 %, M^+), 137 (10 %), 123 (61 %), 91 (60 %), 66 (100 %), 45 (26 %), 39 (14 %).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}$ Ber. 152.06597 Gef. 152.066 (MS)

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}$ (152.26) Ber. C 71.00 H 7.94
Gef. C 71.99 H 8.36

9. 1-Aziridino-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54h)

Man entfernte von 100 ml (150 mmol) BuLi in n-Hexan das Lösungsmittel im Vak. und nahm den Rückstand bei -78°C in wasserfreiem THF auf. Unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton tropfte man 6.45 g (150 mmol) über KOH-Plättchen getrocknetes und frisch destilliertes Aziridin (Sdp. $55-56^\circ\text{C}$) in 30 ml THF und nach 1 h 6.32 g (50 mmol) 14 in 50 ml THF zu. Man ließ langsam auf Raumtemp. kommen. Nach 15 h gab man 100 ml Ether und 100 ml 2 N NaOH zu, trennte ab, wusch die wäßrige Phase mit zweimal 70 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über MgSO_4 . Man entfernte die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohmaterial enthielt nur wenig Norbornadien 66r; bei der Destillation lagerte 54h bei $60-70^\circ\text{C}$ vollständig zu 66r um, das durch seine spektralen Daten und ein 4-Nitrophenylazid-Addukt charakterisiert wurde (S. 156).

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.00-2.00$ (mehrere breite m, 5 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.78 (s, 4 H, NC_{2H_4}), 1.94 (m, 2 H, 3- H_2).

MS (70 eV): $m/e = 133$ (M^+).

10. Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on (62) über 1-Dimethylamino-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54i)

a) Man legte 100 ml (150 mmol) BuLi in n-Hexan vor, zog das Lösungsmittel ab und löste den Rückstand bei -78°C in

80 ml wasserfreiem THF. Aus einem mit Trockeneis/Aceton gekühlten Tropftrichter gab man 7.20 g (160 mmol) wasserfreies Dimethylamin zu, rührte 1 h und tropfte dann 6.32 g (50 mmol) 14 in 40 ml THF zu. Man ließ langsam auf Raumtemp. kommen, rührte noch 1 h, gab 100 ml Ether und 100 ml dest. Wasser zu, trennte ab, etherte die wäßrige Phase noch zweimal aus und trocknete die vereinigten organischen Extrakte über MgSO_4 . Man entfernte das Lösungsmittelgemisch und erhielt bei der Destillation 3.40 g (63 %) 62 vom Siedepunkt 60-61 °C/15 Torr, das im Vergleich zu einer authentischen Probe durch das MS und das ^1H -NMR-Spektrum und durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde.

IR (Film): 2890, 1740, 1710.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.91 (m, 2 H, 7- H_2), 2.05 (m, 1 H, 6-H), 2.19 (m, 1 H, 6-H), 3.03 (m, 1 H, 4-H), 3.20 (m, 1 H, 1-H), 6.14 (m, 1 H), 6.59 (m, 1 H).

MS (70 eV): m/e = 108 (23 %, M^+), 66 (100 %).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 62: Schmp. 167-169 °C (aus Ethanol; Lit. ³⁰⁵ 172-173 °C).

b) Man verfuhr wie unter a) beschrieben, änderte jedoch die Aufarbeitung: Nach beendeter Reaktion zog man die flüchtigen Bestandteile bei 10 °C/0.001 Torr in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle. Man entfernte im Vakuum das Lösungsmittel aus einem 0 °C-Bad. Der Rückstand enthielt neben polymeren Bestandteilen zwei Dimethylamino-Verbindungen. Bei der Behandlung mit Rh(I) verschwanden rasch im ^1H -NMR-Spektrum die Signale einer aliphatischen Komponente, wohl 54i, zugunsten des Olefins, wohl 61. Die Isolierung beider Komponenten gelang nicht. Die spektroskopisch bestimmte Ausbeute an 2-N,N-Dimethylamino-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (61) betrug 65 %.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.03 (m, 2 H, 7- H_2), 2.64 (d, 6 H, CH_3), 3.50 (m, 1 H), 3.92 (m, 1 H), 4.85 (m, 1 H, 3-H), 6.80 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

Bei der Behandlung des Produktes mit destilliertem Wasser entstand das Keton 62. Eine Quaternisierung des Stickstoffs in 54i oder 61 mit Methyljodid gelang nicht.

11. 1-(1'-(2',2',6',6'-Tetramethylpiperidino))-tetracyclo-
[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54k)

Man erhielt beim Versuch, 54k zu erzeugen, stets das umgelagerte Produkt 63 (S. 156).

VIII. Thermische und katalysierte Umlagerungen der Quadri-
cyclane

1. Thermische Umlagerungen

a) Analytisch: 100 bis 150 mg des Quadricyclans wurden in 0.5 ml C₆D₆ im abgeschmolzenen NMR-Rohr bis zum vollständigen Umsatz thermolysiert. Man verfolgte die Umlagerung zum entsprechenden Norbornadien im ¹H-NMR-Spektrum.

b) Präparativ: 15 mmol des Quadricyclans wurden in 5 ml wasserfreiem Benzol gelöst und in eine Glasampulle eingeschmolzen. Man erhitze im Bombenrohr in einem thermostatisierten Ölbad. Die Destillation der Rohprodukte lieferte 10.5-14.2 mmol (70-95 %) der 2-substituierten Norbornadiene.

2. Versuche zur Katalysatoraktivität

Allgemeine Vorschrift: 100 mg 12 wurden im NMR-Rohr in 0.5 ml C₆D₆ gelöst und mit etwa 4 Molproz. einer Lösung oder Aufschlämmung des Katalysators in C₆D₆ versetzt. Die Reaktion wurde im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt.

a) Silber(I)trifluormethansulfonat lagerte 12 in heftiger Reaktion rasch zu 20 um. Silber(0) schied sich an der Glaswand ab.

b) Iod überführte 12 unter starker Erwärmung fast augenblicklich in 20.

c) Rhodium(III)chlorid bewirkte nach 24 h bei Raumtemp. eine Isomerisierung < 10 %.

d) Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid isomerisierte in 18 h bei Raumtemp. 25 % des Ausgangsmaterials zu 20.

e) Benzonitril-palladium(II)dichlorid führte zu etwa gleich schneller Umlagerung wie Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)chlorid.

f) Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (Rh(I) 80) wandelte 12 in weniger als 4 h quantitativ und sauber in 20 um.

3. Umlagerungen mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)

a) Darstellung: S. 119.

b) Analytisch: 50-150 mg des Quadricyclans in C_6D_6 , $CDCl_3$ oder CCl_4 wurden im NMR-Rohr mit 3-4 Molproz. Rh(I) versetzt. Man verfolgte den Umsatz im 1H -NMR-Spektrum.

c) Präparativ: Eine entsprechende Menge des Quadricyclans wurde mit 3-4 Molproz. Rh(I) unter Eiskühlung und Rühren versetzt. Nach 30 min bis 6 h (je nach Leichtigkeit der Umlagerung) arbeitete man destillativ auf. Bei höhersiedenden Quadricyclanen verwendete man für die Isomerisierung Benzol als Lösungsmittel.

IX. 2-substituierte Norbornadiene

1. 2-(3'-Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66a)

Die Destillation lieferte 1.75 g (95 %) 66a aus 1.84 g (10.0 mmol) 50 (Diastereomeregemisch) als dunkelgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 50 °C/0.001 Torr.

IR (Film): 3050, 2980, 2940, 2860, 1610, 1550, 1440, 1295, 798, 765, 718, 695.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88-1.50 (mc bei 0.93, 1.00, 1.31, 7 Nortricyclan-H), 1.91 (m, 2 H, 7-H₂), 1.78-2.31 (m, 2 Nortricyclan-H), 3.25 (m, 1 H, 1-H), 3.47 (m, 1 H, 4-H), 6.13 (m, 1 H, 3-H), 6.67 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.48, 9.56, 10.56, 10.88, 13.35, 13.58, 29.11, 29.64, 31.20, 32.61, 33.82, 34.00, 46.43 (d), 46.58 (d), 49.93 (d), 50.02 (d), 52.87 (d), 53.56 (d), 73.42 (2 t, C-7), 133.63 (d), 134.35 (d), 142.09 (d), 142.33 (d), 142.95 (d), 143.78 (d), 158.37 (s), 158.73 (s).

MS (70 eV): m/e = 184 (58 %, M⁺), 117 (36 %), 93 (36 %), 91 (34 %), 79 (18 %), 77 (23 %), 66 (100 %), 39 (14 %).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184.28) Ber. C 91.25 H 8.75
Gef. C 91.35 H 8.94

2. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-methyl-carbinol (66b)

Wie unter 3 c) (S. 147) beschrieben, erhielt man aus 1.36 g (10.0 mmol) 52a nach 6 h 1.24 g (91 %) 66b als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79 °C/12 Torr. 66b liegt nach dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum als Diastereomerenmisch (etwa 1:1) vor.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.22 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, CH_3), 1.95 (m, 2 H, 7-H₂), 2.37 (m, 1 H, OH), 3.48 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 4.44 (q, J = 6.5 Hz, 1 H, CH-OH), 6.32 (m, 1 H, 3-H), 6.73 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.08 und 21.23 (2 q, CH_3), 49.82, 49.96, 50.29 und 50.48 (4 d, C-1, C-4), 66.92 und 67.10 (2 d, C-OH), 73.63 (2 t, C-7), 134.54 (2 d, C-3), 142.66 und 143.74 (4 d, C-5, C-6), 161.78 (2 s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 136 (28 %, M⁺), 121 (31 %), 91 (18 %), 77 (25 %), 66 (45 %), 43 (100 %).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.194) Ber. C 79.37 H 8.88
Gef. C 79.67 H 8.76

3. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-dimethyl-carbinol (66c)

Man erhielt nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 1.50 g (10.0 mmol) 52b nach 6 h 1.31 g (87 %) 66c als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80 °C/12 Torr.

IR (Film): 3400. (st, OH), 3110, 3005, 2960, 2885, 1555, 1450, 1365, 1295.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 6 H, CH₃), 1.94 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, 7-H₂; m, 1 H, OH), 3.51 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.27 (m, 1 H, 3-H), 6.75 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.93 (q, CH₃), 27.99 (q, CH₃), 49.92 (d, C-1 oder C-4), 50.64 (d, C-1 oder C-4), 70.51 (s, C-OH), 73.30 (t, C-7), 132.76 (d, C-3), 142.87 (d, C-5 oder C-6), 143.39 (d, C-5 oder C-6), 164.71 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 150 (31 %, M⁺), 135 (19 %), 91 (37 %), 66 (87 %), 43 (100 %).

C₁₀H₁₄O (150.22) Ber. C 79.96 H 9.39

Gef. C 79.75 H 9.67

4. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-methyl-phenyl-carbinol (66d)

Nach Vorschrift 3 c) (S. 147) wurden aus 2.12 g (10.0 mmol) 52c nach 6 h 1.72 g (81 %) 66d vom Sdp. 80 °C/0.1 Torr gewonnen. Die Diastereomeren lagen nach dem ¹³C-NMR-Spektrum etwa im Verhältnis 1:1 vor.

IR (Film): 3420 (st, OH), 3090, 2980, 2870, 1598, 1550, 1492, 1445, 1362, 1298.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.59 (s, 3 H, CH₃), 1.92 (m, 3 H, 7-H₂ und OH), 3.22 (m, 1 H, 1-H), 3.54 (m, 1 H, 4-H), 6.39 (m, 1 H), 6.54 (m, 1 H), 6.69 (m, 1 H), 7.26 (schmales m, 5 H, C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.44 und 28.93 (2 q, CH₃), 49.89, 50.64 und 51.16 (jeweils d, C-1, C-4), 72.72 und 73.27 (2 t, C-7), 74.39 (2 s, C-OH), 125.31, 125.52, 126.70, 127.97 (jeweils d, aromat. C-2', C-3', C-4'), 134.09 und

134.97 (2 d, C-3), 141.57, 142.90 und 143.09 (jeweils d, C-5, C-6), 144.81 und 145.69 (2 s, arom. C-1'), 163.23 (2 s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 212 (31 %, M⁺), 169 (37 %), 147 (32 %), 131 (21 %), 105 (44 %), 91 (48 %), 77 (39 %), 66 (67 %), 43 (100 %).

C₁₅H₁₆O (212.294) Ber. C 84.87 H 7.60
Gef. C 84.68 H 7.96

5. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-diphenyl-carbinol (66e)

Man erhielt nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 2.74 g (10.0 mmol) 52d 2.25 g (82 %) 66e vom Sdp. 135 °C/0.001 Torr, das durch Tieftemperaturkristallisation aus n-Pentan weiter gereinigt wurde. Die farblosen, quaderförmigen Kristalle schmolzen bei 47-48 °C.

IR (KBr): 3475 (st, OH), 3060, 2980, 2935, 2870, 1600 (C=C), 1495, 1450, 1300, 1164, 1004, 858, 728, 696, 665, 650.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.97 (schmales m, 2 H, 7-H₂), 2.11 (m, 1 H, OH), 3.34 (m, 1 H), 3.54 (m, 1 H), 6.08 (d mit Feinstruktur, J = 4 Hz, 3-H), 6.58 (t, J = 2 Hz, 2 H, 5-H, 6-H), 7.21 (s, 5 H, C₆H₅), 7.24 (s, 5 H, C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.13 und 51.85 (2 d, C-1 und C-4), 72.72 (t, C-7), 79.90 (s, C-OH), 126.97, 127.82 (jeweils d, arom. C-2', C-3', C-4'), 138.51, 142.08, 143.02 (jeweils d, C-3, C-5, C-6), 144.78 und 144.90 (2 s, arom. C-1'), 162.38 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 274 (22 %, M⁺), 105 (53 %), 91 (16 %), 77 (30 %), 43 (100 %).

C₂₀H₁₈O Ber. 274.13576 Gef. 274.136 (MS)

C₂₀H₁₈O (274.36) Ber. C 87.56 H 6.61
Gef. C 87.35 H 6.51

6. 2-Chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66f)

Man erhielt nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 6.32 g (50.0 mmol) 14 nach 3 h 5.98 g (95 %) 66f als schwach gelbliche, luft- und lichtempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. 56 °C/40 Torr bzw. 64 °C/60 Torr, die durch Destillation über eine Mikrospaltröhrkolonne weiter gereinigt wurde.

IR (Film): 3060, 2980, 2940, 2855, 1820-1665, 1580, 1543, 1445, 1295, 1255, 1147, 1093, 1033, 1004, 910, 873, 837, 797, 779, 732, 701.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (m, 2 H, 7-H₂), 3.37 (m, 1 H, 1-H), 3.60 (m, 1 H, 4-H), 6.35 (m, 1 H, 3-H), 6.79 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.99 (mc, 2 H), 3.21 (m, 2 H), 6.15 (m, 1 H), 6.57 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.48 und 56.56 (2 d, C-1, C-4), 73.45 (t, C-7), 134.52, 141.40, 143.02 (3 d, Olefin-C), 149.02 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 128, 126 (33 %, M⁺), 102, 100 (27 %), 91 (100 %), 66 (27 %), 65 (22 %).

C₇H₇Cl (126.59) Ber. C 66.42 H 5.57

Gef. C 66.05 H 5.51

7. 2-Brombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66g)

Wie unter 3 c) beschrieben (S. 147), gewann man aus 1.71 g (10.0 mmol) 53a nach 2.5 h 1.06 g (62 %) 66g als farblose, sehr licht- und luftempfindliche, rasch polymerisierende Flüssigkeit vom Sdp. 52 °C/15 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95-2.37 (m, 2 H, 7-H₂), 3.37-3.70 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.52-6.66 (m, 1 H, 3-H), 6.66-6.92 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.52, 58.19 (2 d, C-1, C-4), 73.75 (t, C-7), 136.50 (s, C-2), 139.36, 141.54, 142.62 (3 d, C-3, C-5, C-6).

MS (70 eV): m/e = 172, 170 (35 %, M⁺), 91 (100 %).

C₇H₇Br⁷⁹ Ber. 169.97313 Gef. 169.973 (MS)

8. 2-Methylthio-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66h)

Man gewann nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 1.38 g (10.0 mmol) 53b nach 1 h 1.08 g (78 %) 66h als fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 67 °C/12 Torr.

IR (Film): 3060, 2980, 2920, 1710, 1670, 1587, 1427.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (mc, 2 H, 7-H₂), 2.23 (s, 3 H, CH₃), 3.41 (m, 1 H, 1-H), 3.60 (m, 1 H, 4-H), 5.94 (m, 1 H, 3-H), 6.76 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.28 (q, CH₃), 50.48, 54.71 (2 d, C-1, C-4), 71.87 (t, C-7), 127.35, 140.68, 143.40 (3 d, C-3, C-5, C-6), 153.82 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 138 (71 %, M⁺), 123 (48 %), 91 (65 %), 66 (100 %).

C₈H₁₀S (138.23) Ber. C 69.51 H 7.29
Gef. C 67.40 H 7.30

9. 2-Ethylthio-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66i)

Nach Vorschrift 3 c) (S. 147) erhielt man aus 1.52 g (10.0 mmol) 54g nach 2 h 1.20 g (79 %) 66i vom Sdp. 22-25 °C/0.1 Torr. Die thermische Ringöffnung von 54g zu 66i erfolgte bei 97 °C (C₆D₆) mit einer Halbwertszeit von ± 4 h.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (t, J = 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 2.03 (m, 2 H, 7-H₂), 2.71 (q, J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 3.39 (m, 1 H, 1-H), 3.62 (m, 1 H, 4-H), 6.01 (m, 1 H, 3-H), 6.72 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.93 (q, CH₃), 26.27 (t, CH₂CH₃), 50.66, 54.80 (2 d, C-1, C-4), 71.74 (t, C-7), 129.43, 140.78, 143.22 (3 d, C-3, C-5, C-6), 151.98 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 152 (64 %, M⁺), 137 (28 %), 91 (60 %), 66 (100 %).

C₉H₁₂S (152.26) Ber. C 71.00 H 7.94
Gef. C 71.38 H 7.74

10. 2-Trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66k)

Man erhielt nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 1.64 g (10.0 mmol) 53c nach 4.5 h 1.35 g (82 %) 66k als farblose, zur Polymerisation neigende Flüssigkeit vom Sdp. 51 °C/12 Torr.

IR (Film): 3070, 2970, 1570 (Lit. ¹³⁴: 1571), 1540 (Lit.: 1541), 1295, 1245, 1205, 1185, 1155, 1020, 995, 930, 903, 853, 835, 805, 752, 695.

¹H-NMR (CDCl₃, i-CHCl₃): δ = 0.10 (s, 9 H, CH₃), 1.92 (mc, 2 H, 7-H₂), 3.60-3.82 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.70 (mc, 2 H), 7.03 (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = - 1.95 (q. CH₃), 51.98, 53.32 (2 d, C-1, C-4), 74.08 (t, C-7), 142.24, 143.05, 153.17 (3 d, C-3, C-5, C-6), 155.55 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 164 (16 %, M⁺), 149 (12 %), 123 (3 %), 121 (6 %), 91 (2 %), 83 (17 %), 73 (60 %), 66 (100 %), 59 (5 %), 45 (7 %), 43 (7 %), 39 (3 %).

C₁₀H₁₆Si (164.32) Ber. C 73.09 H 9.81

Gef. C 72.80 H 9.78

11. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (66l)

Man gewann nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 1.50 g (10.0 mmol) 53d nach 6 h 1.17 g (78 %) 66l ⁴⁰ vom Sdp. 28 °C/0.1 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (mc, 2 H, 7-H₂), 3.70 (s, 3 H, CH₃), 3.67-3.96 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.57-6.98 (breites m mit starker Feinstruktur, 2 H), 7.55-7.67 (m, 1 H).

MS (70 eV): m/e = 150 (28 %, M⁺), 135 (19 %), 119 (15 %), 91 (70 %), 66 (100 %).

C₉H₁₀O₂ (150.18) Ber. C 71.98 H 6.71

Gef. C 72.28 H 6.59

12. 2-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66m)

Wie unter 3 c) beschrieben (S. 147), gewann man aus 1.06 g (10.0 mmol) 41 nach 4.5 h 0.87 g (82 %) 66m als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 25 °C/15 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.87 (d, J = 2 Hz, 3 H, CH_3), 1.98 (mc, 2 H, 7- H_2), 3.24 (m, 1 H, 1-H), 3.51 (m, 1 H, 4-H), 6.10 (m, 1 H, 3-H), 6.72 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.80 (d, 3 H), 2.06 (m, 2 H), 3.20 (m, 1 H), 3.52 (m, 1 H), 6.30 (m, 1 H), 6.92 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.99 (q, CH_3), 50.25, 54.84 (2 d, C-1, C-4), 73.44 (t, C-7), 133.74, 141.93, 143.69 (3 d, C-3, C-5, C-6), 154.31 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 106 (29 %, M^+), 91 (45 %), 66 (100 %).

C_8H_{10} (106.17) Ber. C 90.51 H 9.49

Gef. C 90.01 H 9.24

13. 2-n-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66n)

Nach Vorschrift 3 c) (S. 147) erhielt man aus 1.48 g (10.0 mmol) 54a nach 5 h 1.16 g (78 %) 66n als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70-80 °C (Bad)/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.85 (m, 3 H), 1.22-1.34 (m, 6 H), 1.92 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, 7- H_2), 3.23 (m, 1 H, 1-H), 3.43 (m, 1 H, 4-H), 6.07 (m, 1 H, 3-H), 6.70 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.94 (q, CH_3), 22.47 (t, CH_2), 29.46 (t, CH_2), 31.23 (t, CH_2), 50.00, 53.51 (2 d, C-1, C-4), 73.36 (t, C-7), 132.99, 142.19, 143.62 (3 d, C-3, C-5, C-6), 158.77 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 148 (28 %, M^+), 119 (4 %), 105 (36 %), 91 (54 %), 66 (100 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.25) Ber. C 89.12 H 10.88

Gef. C 88.73 H 10.61

14. 2-s-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66o)

Man gewann nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 1.48 g (10.0 mmol) 54b 1.08 g (73 %) 66o als Diastereomerenmischung vom Sdp. 60-85 °C (Bad)/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.67-1.52 (m, 9 H), 1.98 (m, 2 H, 7- H_2), 3.25 (m, 1 H, 1-H), 3.40 (m, 1 H, 4-H), 6.08 (m, 1 H, 3-H), 6.67 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 49.75, 51.55 (2 d, C-1, C-4), 73.23 (t, C-7), 132.19, 142.47, 143.37 (3 d, C-3, C-5, C-6), 148.70 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 148 (33 %, M^+), 119 (34 %), 91 (48 %), 66 (100 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.25) Ber. C 89.12 H 10.88
Gef. C 88.20 H 10.47

15. 2-t-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66p)

Man erhielt nach Vorschrift 3 c) (S. 147) aus 1.48 g (10.0 mmol) 54c 1.20 g (81 %) 66p als farbloses Öl vom Sdp. 70 °C (Bad)/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.99 (s, 9 H, CH_3), 1.88 (m, 2 H, 7- H_2), 3.42 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.03 (m, 1 H, 3-H), 6.70 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

MS (70 eV): m/e = 148 (35 %, M^+), 133 (15 %), 91 (47 %), 66 (100 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.25) Ber. C 89.12 H 10.88
Gef. C 88.57 H 10.57

16. 2-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66q)

Bei der Destillation von rohem 54d erhielt man durch thermische Umlagerung (Badtemp. 80 °C) 66q, das bei 51-54 °C/0.04 Torr als farbloses Öl übergang (S. 141) und im Kühlschrank unter N_2 -Atmosphäre begrenzt haltbar war.

IR (Film): 3060, 2980, 2930, 2865, 1605 (breit), 1490, 1443, 1297, 755, 705, 690, 652.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.08 (mc, 2 H, 7- H_2), 3.65 (m, 1 H, 1-H), 3.89 (m, 1 H, 4-H), 6.82 (mc, 3 H, 3-H, 5-H, 6-H), 7.15-7.45 (m, 5 aromat. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 51.00, 51.70$ (2 d, C-1, C-4), 72.46 (t, C-7), 124.73 (d, 2 arom. C), 126.93 (d, arom. C-4'), 128.48 (d, 2 arom. C), 135.99 (d, Olefin-C), 136.37 (s, arom. C-1'), 142.01, 143.51 (2 d, Olefin-C), 156.99 (s, C-2).

MS (70 eV): $m/e = 168$ (95 %, M^+), 167 (68 %), 102 (25 %), 91 (11 %), 66 (100 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ Ber. 168.0939 Gef. 168.094 (MS)

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ (168.24) Ber. C 92.81 H 7.19

Gef. C 90.00 H 7.30

17. 2-Aziridino-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66r)

Man erhielt bereits bei der Destillation von rohem 54h durch thermische Umlagerung 66r (S. 144) als fast farbloses Öl vom Sdp. 64 °C/12 Torr.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.78$ (schmales m, 4 H, NC_2H_4), 1.97 (m, 2 H, 7- H_2), 3.29 (m, 1 H, 1-H), 3.47 (m, 1 H, 4-H), 5.39 (m, 1 H, 3-H), 6.80 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 27.08$ (t, NC_2H_4), 48.34, 52.58 (2 d, C-1, C-4), 72.19 (t, C-7), 116.28 (d, C-3), 141.14, 144.55 (2 d, C-5, C-6), 171.91 (s, C-2).

MS (70 eV): $m/e = 133$ (28 %, M^+), 91 (57 %), 66 (100 %).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ (133.19) Ber. C 81.16 H 8.32

Gef. C 80.87 H 8.17

18. 2-[1'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)]-bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien (63)

Man stellte 100 mmol LTMP in 80 ml wasserfreiem THF her (S. 120) und gab innerhalb von 2 h 4.50 g (35.5 mmol) 14 in 50 ml THF zu. Nach 15 h wurden vorsichtig 80 ml dest. Wasser und 80 ml Ether zugesetzt. Man trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 60 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Auszüge mit Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach dem Abziehen der Lösungsmittel lieferte die

Destillation neben viel polymerem Rückstand bei 80 °C (Bad)/
0.001 Torr 1.23 g (15 %) 63 als farbloses Öl.

IR (KBr): 3065, 2970, 2930, 1605, 1585, 1460, 1450, 1372,
1355, 1345, 1299, 1265, 1247, 1172, 1129, 713, 705.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (s, 6 H, (CH₃)₂), 1.06 (s, 6 H,
(CH₃)₂), 1.27-1.80 (m, 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.97-
2.37 (m, 2 H, 7-H₂), 3.00 (m, 1 H, 1-H), 3.45 (m, 1 H,
4-H), 6.07 (m, 1 H, 3-H), 6.57-6.88 (m, 2 H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.07 (t, C-4'), 29.07 (q, CH₃), 29.47
(q, CH₃), 41.45 (t, C-3', C-5'), 49.04 (d, C-1 oder C-4),
54.55 (s, C-2', C-6'), 58.31 (d, C-1 oder C-4), 72.40
(t, C-7), 132.57, 140.75, 143.45 (3 d, C-3, C-5, C-6),
167.87 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 231 (20 %, M⁺), 216 (8 %), 165 (16 %),
150 (100 %), 125 (24 %).

C₁₆H₂₅N (231.38) Ber. C 83.06 H 10.89 N 6.05
Gef. C 83.59 H 10.91 N 6.19

19. 2-(1'-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)bicyclo[2.2.1]hepta-
2,5-dien (55)

Man gewann aus der Umsetzung von 14 mit 2a nach Erwärmen
des Rohprodukts 55 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 40 °C/0.2
Torr (S. 141). Die thermische Ringöffnung von reinem 54e zu 55
erfolgte im NMR-Versuch (C₆D₆) bei 70 °C mit einer Halbwerts-
zeit von 3.5 h.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (m, 1 H, 7'-H), 1.37 (schmales m,
6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.92 (t-ähnliches m, J = 2 Hz,
2 H, 7-H₂), 2.59 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 3.16 (m, 1 H,
1-H), 3.47 (m, 1 H, 4-H), 6.01 (m, 1 H, 3-H), 6.57 (m,
2 H, 5-H, 6-H).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.35 (m, 7 H), 2.02 (t-ähnliches m,
J = 1.8 Hz, 2 H), 2.59 (m, 2 H), 3.15 (m, 1 H), 3.44
(m, 1 H), 6.20 (m, 1 H), 6.65 (m, 2 H).

MS (70 eV): m/e = 184 (M⁺).

C₁₄H₁₆ (184.28) Ber. C 91.24 H 8.76
Gef. C 90.95 H 8.91

20. Bi-2,2'-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl (57, 58)

a) Aus 1-Quadricyclyllithium (13) und 1-Chlorquadricyclan (14): Man bereitete nach Vorschrift a) (S. 120) eine Lösung von 165 mmol 13 in THF und tropfte unter Eiskühlung und kräftigem magnetischen Rühren in 30 min 6.32 g (50.0 mmol) 14 in 50 ml THF zu. Nach 15 h bei Raumtemp. zog man den größten Teil des Lösungsmittels ab und arbeitete unter N₂-Atmosphäre auf. Man gab 200 ml Ether zu, tropfte unter Eiskühlung 200 ml 2 N NaOH zur Reaktionsmischung, trennte ab und extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Auszüge wurden über MgSO₄ getrocknet. Man entfernte die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohöls lieferte keine Hinweise auf das Vorliegen von 54f. Bei 0.0005 Torr und einer Badtemp. von 60-100 °C gingen 4.10 g (45 %) eines gelblichen, viskosen Öls über, das nach dem ¹³C-NMR-Spektrum 57 und 58 etwa im Verhältnis 1:1 enthielt. Man nahm das Gemisch in wenigen ml n-Pentan auf und brachte es durch Kühlen im Trockeneis/Aceton-Bad und kräftiges Anreiben mit einem Glasstab zur Kristallisation. Das ausgefallene feinkristalline Material wurde mit einer Schlenk-Fritte von der Mutterlauge abgetrennt und durch vier- bis sechsmaliges Umkristallisieren aus n-Pentan weiter gereinigt. Die farblosen, äußerst luftempfindlichen Kristalle des schwererlöslichen Isomeren 57 oder 58 sinterten bei 90-91 °C unter schwach gelblicher Verfärbung und ergaben bei 104-105 °C eine klare Schmelze. Aus den Mutterlaugen erhielt man durch wiederholtes Kristallisieren Gemische wechselnder Zusammensetzung von 57 und 58, die im Bereich von 75-90 °C schmolzen und korrekte Elementaranalysen ergaben. Eine Trennung der Isomeren durch chromatographische Methoden (GC oder DC) gelang nicht.

b) Oxidative Kupplung von 1-Quadricyclyllithium (13): Man gab 165 mmol 13 (bereitet nach Vorschrift a), S. 120) in 100 ml THF während 1 h zu einer kräftig gerührten und im Trockeneis/Aceton-Bad auf -78°C gekühlten Lösung von 10.1 g (26.2 mmol des monomeren Komplexes) Tetrakis[iodo(tri-n-butylphosphin)-Kupfer(I)]⁸⁷ in 70 ml wasserfreiem THF. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung bräunlich-schwarz. Man ließ auftauen, rührte noch 1 h bei Raumtemp. und gab dann unter erneuter Kühlung auf -78°C 19.2 g (156 mmol) Nitrobenzol in 50 ml THF zu (60 min). Nach einer weiteren Stunde bei -78°C ließ man auf Raumtemp. kommen. Nach 12 h versetzte man die Mischung vorsichtig mit 100 ml Ether und 200 ml dest. Wasser, wobei ein rötlicher Niederschlag entstand. Man trennte die wäßrige Phase ab, wusch sie dreimal mit je 100 ml Ether, vereinigte die organischen Auszüge und trocknete sie über MgSO_4 . Man zog die Lösungsmittel und Nitrobenzol im Vak. und an der Ölpumpe ab und reinigte das schwarze Rohmaterial durch eine Kurzwegdestillation bei $60-80^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.0005 Torr. Das Produktgemisch (4.40 g, 30 %) enthielt nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum 57 und 58 in einem Verhältnis von 3:1, wobei das schwererlösliche Isomere überwog. Die weitere Reinigung erfolgte wie oben aus n-Pentan.

Daten des schwererlöslichen Isomeren:

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (t-ähnliches m, $J = 1.7$ Hz, 4 H, 7-H_2 , $7'\text{-H}_2$), 3.55 (m, 4 H, 1-H, 4-H, $1'\text{-H}$, $4'\text{-H}$), 6.42 (d-ähnliches m, $J = 3.6$ Hz, 2 H, 3-H, $3'\text{-H}$), 6.75 (t-ähnliches m, $J = 2$ Hz, 4 H, 5-H, 6-H, $5'\text{-H}$, $6'\text{-H}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 50.10$, 51.32 (2 d, C-1, C-1' und C-4, C-4'), 71.49 (t, C-7, C-7'), 133.13, 141.51, 143.27 (3 d, C-3, C-3', C-5, C-5', C-6, C-6'), 153.09 (s, C-2, C-2').

MS (70 eV): $m/e = 182$ (73 %, M^+), 116 (100 %), 91 (18 %), 66 (77 %).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ Ber. 182.10955 Gef. 182.111 (MS)

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (182.266) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.23 H 7.91

Daten des leichter löslichen Isomeren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.02$ (t, $J = 1.7$ Hz, 4 H, 7- H_2 , 7'- H_2), 3.56 (m, 4 H, 1-H, 1'-H, 4-H, 4'-H), 6.43 (m, 2 H, 3-H, 3'-H), 6.64 (t, 4 H, 5-H, 5'-H, 6-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50.10$, 51.24 (2 d, C-1, C-1', C-4, C-4'), 71.49 (t, C-7, C-7'), 132.91, 141.30, 143.17 (3 d, C-3, C-3', C-5, C-5', C-6, C-6'), 153.32 (s, C-2, C-2').

X. 4-Nitrophenylazid-Addukte an 2-substituierte Norbornadiene

Allgemeine Vorschrift: Jeweils 5.00 mmol des Norbornadiens wurden zu einer Lösung von 0.97 g (6.00 mmol) 4-Nitrophenylazid (umkristallisiert aus Ethanol) in 5 ml wasserfreiem Benzol gegeben. Im Dunkeln kristallisierten in 1-3 d die Addukte aus. Man engte etwas ein, saugte ab und kristallisierte zweimal aus viel Essigester um.

Die Reinigung von Quadricyclanen, die mit den entsprechenden Norbornadienen verunreinigt waren, mit 4-Nitrophenylazid erfolgte analog Vorschrift b), S. 119.

1. 4-Nitrophenylazid und 2-(3'-Nortricyclyl)norbornadien

Man erhielt aus 0.921 g (5.00 mmol) 66a 1.11 g (64 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-(3-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}])heptyl)-cyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-(3-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}])heptyl)cyclopent-1-eno)]-triazolin, das sich unter braun-rötlicher Verfärbung bei 152-155 °C zersetzte.

MS (70 eV): $m/e = 348$ (schwach, M^+), 320 (24 %, M-N_2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (348.41) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08

Gef. C 69.04 H 5.61 N 15.90

2. 4-Nitrophenylazid und 2-Chlornorbornadien

Man erhielt aus 0.633 g (5.00 mmol) 66f 0.49 g (34 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-chlorcyclopent-1-eno)]-tri-

azolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-chlorcyclopent-1-eno)]-triazolin vom Schmp. 142-145 °C (Zers.).

MS (70 eV): m/e = 264, 262 (16 %, M-N₂).

C₁₃H₁₁ClN₄O₂ (290.71) Ber. C 53.71 H 3.81 N 19.27

Gef. C 53.32 H 3.74 N 19.54

3. 4-Nitrophenylazid und 2-Bromnorbornadien

Man erhielt aus 0.855 g (5.00 mmol) 66g 0.70 g (42 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-bromcyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-bromcyclopent-1-eno)]-triazolin, das sich ab 145 °C zersetzte.

MS (70 eV): m/e = 336, 334 (sehr schwach, M⁺), 308, 306 (22 %, M-N₂).

C₁₃H₁₁BrN₄O₂ (335.161) Ber. C 46.59 H 3.30 N 16.72

Gef. C 46.87 H 3.36 N 16.37

4. 4-Nitrophenylazid und 2-Methylnorbornadien

Man gewann aus 0.531 g (5.00 mmol) 66m 0.84 g (62 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-methylcyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-methylcyclopent-1-eno)]-triazolin, das sich unter brauner Verfärbung bei 153-154 °C zersetzte.

IR (KBr): 3420, 3100, 2970, 1590, 1495, 1368, 1327, 1285
1125, 1105, 1077, 977, 959, 903, 897, 847, 817, 792, 750.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (d, J = 10.5 Hz, 1 H), 1.64 (d, J = 10.5 Hz, 1 H), 1.88 (d, J = 2 Hz, 3 H, CH₃), 3.23 (m, 2 H), 4.04 (d, J = 9 Hz, 1 H), 5.03 (d, J = 9 Hz, 1 H), 5.72 (m, 1 H), 7.34, 8.24 (AA'BB', J = 9.6 Hz, 4 arom. H).

MS (70 eV): m/e = 270 (schwach, M⁺), 242 (M-N₂).

C₁₄H₁₄N₄O₂ (270.29) Ber. C 62.21 H 5.22 N 20.73

Gef. C 61.96 H 5.34 N 20.51

5. 4-Nitrophenylazid und 2-Trimethylsilylnorbornadien

Man erhielt aus 0.822 g (5.00 mmol) 66k 0.77 g (47 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-trimethylsilylcyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-trimethylsilylcyclopent-1-eno)]-triazolin, das sich ab 140 °C zersetzte; bei 150 °C entstand eine klare, braune Schmelze.

IR (KBr): 3400, 2940, 1600, 1495, 1370, 1325, 1243, 1118, 1107, 1080, 1038, 977, 960, 903, 835, 748.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 (s, 9 H, CH₃), 1.25 (m, 1 H), 1.58 (m, 1 H), 3.34 (m, 1 H), 3.57 (m, 1 H), 4.02 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 4.85 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 6.45 (d, J = 3 Hz, 1 H), 7.35, 8.24 (AA'BB', J = 9.2 Hz, 4 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = - 1.91 (q, CH₃), 42.60, 47.48, 49.99, 60.12, 89.44, 113.09, 127.78, 141.84, 144.86, 145.68, 153.20.

MS (70 eV): m/e = 328 (schwach, M⁺), 300 (13 %, M-N₂), 227 (42 %), 181 (22 %), 163 (12 %), 73 (100 %), 45 (12 %).

C₁₆H₂₀N₄O₂Si (328.45) Ber. C 58.51 H 6.14 N 17.06
Gef. C 58.93 H 6.30 N 17.07

6. 4-Nitrophenylazid und Norbornadien-2-carbonsäure-methylester

Man erhielt aus 0.751 g (5.00 mmol) 66l 0.44 g (28 %) 3-p-Nitrophenyl-3,4,5-triaza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6-exo}]deca-4,8-dien-8-carbonsäure-methylester oder 3-p-Nitrophenyl-3,4,5-triaza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6-exo}]deca-4,8-dien-9-carbonsäure-methylester vom Schmp. 138-141 °C (Zers.).

MS (70 eV): m/e = 314 (schwach, M⁺), 286 (16%, M-N₂).

C₁₅H₁₄N₄O₂ (314.30) Ber. C 57.32 H 4.49 N 17.83
Gef. C 56.99 H 4.23 N 17.54

7. 4-Nitrophenylazid und 2-n-Butylnorbornadien

Man erhielt mit 0.741 g (5.00 mmol) 66n 0.59 g (38 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-n-butylcyclopent-1-eno)]-tri-

azolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-n-butylcyclopent-1-eno)]-triazolin vom Schmp. 156-158 °C (Zers.).

MS (70 eV): m/e = 284 (14 %, M-N₂).

C₁₇H₂₀N₄O₂ (312.37) Ber. C 65.37 H 6.45 N 17.94

Gef. C 65.01 H 6.28 N 17.63

8. 4-Nitrophenylazid und 2-Phenylnorbornadien

Mit 0.841 g (5.00 mmol) 66g gewann man 0.47 g (28 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-phenylcyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-phenylcyclopent-1-eno)]-triazolin, das sich bei 148-150 °C unter Braunfärbung zersetzte; bei 160-162 °C entstand eine klare Schmelze.

MS (20 eV): m/e = 304 (5 %, M-N₂), 190 (5 %), 142 (100 %), 141 (34 %), 115 (19 %).

C₁₉H₁₆N₄O₂ (332.36) Ber. C 68.66 H 4.85 N 16.86

Gef. C 68.21 H 4.68 N 16.85

9. 4-Nitrophenylazid und 2-(1'-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)-norbornadien

Man erhielt mit 0.921 g (5.00 mmol) 55 0.38 g (22 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-(1'-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)cyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-(1'-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)cyclopent-1-eno)]-triazolin vom Schmp. 215-218 °C (Zers.).

MS (70 eV): m/e = 320 (5 %, M-N₂), 138 (33 %), 108 (100 %).

C₂₀H₂₀N₄O₂ (348.41) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08

Gef. C 68.65 H 5.58 N 15.76

10. 4-Nitrophenylazid und 2-(1-Aziridino)norbornadien

Man erhielt mit 0.666 g (5.00 mmol) 66r 0.43 g (29 %) 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[3,5-(1-aziridino-cyclopent-1-eno)]-triazolin oder 1-(4-Nitrophenyl)- Δ^2 -4,5-[5,3-(1-aziridino-cyclopent-1-eno)]-triazolin vom Schmp. 137-139 °C (Zers.).

MS (70 eV): m/e = 269 (15 %, M⁺).

C₁₅H₁₅N₅O₂ (297.32) Ber. C 60.60 H 5.09 N 23.56

Gef. C 60.35 H 4.89 N 23.19

XI. Sicherstellung einer Zwischenstufe bei der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan

1. 1-Ethylthio-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (54g)

Man gewann 54g aus 14 mit Lithiumethylthiolat und LDA oder LTMP zu 45 % (S. 143).

2. Kontrollversuch ohne Hilfsbase

Zu 3.10 g (50.0 mmol) Ethanthiol wurden unter Eiskühlung und kräftigem magnetischem Rühren 33.3 ml (50.0 mmol) BuLi in n-Hexan getropft. Nach beendeter Reaktion entfernte man das Lösungsmittel im Vak. und nahm den Rückstand in 35 ml wasserfreiem THF auf. Unter Eiskühlung gab man in 15 min 1.85 g (15.0 mmol) 14 in 10 ml THF zu, ließ auf Raumtemp. kommen und rührte noch 24 h. Man zersetzte das metallorganische Material unter Eiskühlung mit 40 ml 2 N NaOH, goß das Zweiphasengemisch in 50 ml Ether und trennte ab. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Extrakte mit 50 ml dest. Wasser und trocknete über MgSO₄. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vak. wurde der Rückstand im ¹H-NMR-Spektrum, im MS und gaschromatographisch untersucht.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigte neben geringen Verunreinigungen die Signale von 14 und DIPA oder TMP. Im MS fehlte der Peak bei m/e = 152 (M⁺ für 54g).

Man versetzte das Rohmaterial mit etwas Rh(I), rührte 3 h bei Raumtemp. und zog die flüchtigen Bestandteile im Vak. in eine gekühlte Falle. Das so gewonnene Material lieferte kein Signal mit der Retentionszeit von authentischem 2-Ethylthio-norbornadien (66i, S. 152) (6 m. 20 % Carbowax 20 M auf Kieselsäure, Säulentemp. 140 °C).

XII. Zur Struktur der Zwischenstufen bei der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan

1. 1-n-Butyl-7-methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (89a)
1-n-Butyl-5-methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90a)

Man entfernte von 100 ml (150 mmol) BuLi in n-Hexan im Vak. das Lösungsmittel und nahm den halbfesten Rückstand in 100 ml wasserfreiem Ether auf. Während 2 h gab man bei Raumtemp. 7.50 g (60.0 mmol) 14 in 50 ml Ether zu. Man rührte noch 15 h; anschließend wurden unter guter Eiskühlung aus einem mit Trockeneis/Aceton auf - 25 °C gekühlten Tropftrichter 7.50 g (79.0 mmol) Methylbromid in 30 ml Ether zugetropft. Nach 2 h arbeitete man wäbrig auf, wie für 54a beschrieben (S. 138). Die Destillation ergab bei 68-70 °C/7 Torr 2.92 g (30 %) eines Gemisches von 89a und 90a.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.71-2.27 (mehrere sich überlagernde m, mc bei 0.91, 1.18, 1.36, 1.98).

MS (70 eV): m/e = 162 (31 %, M⁺), 119 (45 %), 105 (100 %), 91 (50 %), 80 (98 %), 66 (67 %).

C₁₂H₁₈ (162.28) Ber. C 88.82 H 11.18
 Gef. C 88.67 H 11.16

2. Analyse des Gemisches von 89a und 90a

Das Gemisch von 89a und 90a wurde in Benzol gelöst und 6 h bei 185 °C gehalten (Vorschrift 1 b), S. 146). Nach der Destillation blieben 2.22 g (76 %) 92a und 93a vom Sdp. 80 °C (Bad)/12 Torr, die durch präparative GC getrennt wurden (4 m Carbowax 20 M auf Kieselgur, Säulentemperatur 120 °C). Die Retentionszeiten waren in der Reihenfolge 93a < 92a; das Verhältnis von 92a zu 93a betrug 2:1.

a) 2-n-Butyl-6-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (92a) wurde durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.86$ (m, 3 H, $\text{C}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$), 1.28 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.81 (d, $J = 2.3$ Hz, 3 H, CH_3), 1.90 (m, 2 H, 7- H_2), 2.17 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$), 2.91 (m, 1 H, 1-H), 3.27 (m, 1 H, 4-H), 6.10 (m, 2 H, 3-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.94$ (q, CH_3), 16.76 (q, CH_3), 22.44, 30.58, 31.20 (3 t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 49.76, 58.30 (2 d, C-1, C-4), 72.36 (t, C-7), 133.86, 134.89 (2 d, C-3, C-5), 153.25, 158.23 (2 s, C-2, C-6).

b) 2-n-Butyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (93a) wurde durch die NMR-Spektren charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.84$ (m, 3 H, $\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$), 1.26 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.64 (s, 3 H, CH_3), 1.83 (schmales m, 2 H, 7- H_2), 2.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$), 3.13 (schmales m, 1 Brückenkopf-H), 3.22 (schmales m, 1 Brückenkopf-H), 6.70 (schmales m, 2 H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.97$ (q, CH_3), 14.11 (q, CH_3), 22.37, 27.78, 29.74 (3 t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 53.30, 55.29 (2 d, C-1, C-4), 70.80 (t, C-7), 141.84 (d), 142.42 (s), 142.58 (d), 146.05 (s).

3. 2-n-Butyl-5-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2-5-dien (94a) über 1-n-Butyl-6-methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (91a)

Zu 9.10 g (61.5 mmol) 1-n-Butylquadricyclan (54a) und 5.80 g (50.0 mmol) TMEDA tropfte man bei 60 °C 33.3 ml (50.0 mmol) BuLi in n-Hexan. Nach 15 h bei Raumtemp. entfernte man das Lösungsmittel im Vak. und nahm den Rückstand in wasserfreiem THF auf. Man tropfte die Lösung unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung zu 14.2 g (150 mmol) Methylbromid in 100 ml wasserfreiem Ether, ließ auf Raumtemp. kommen und rührte noch 12 h. Man gab 80 ml dest. Wasser zu und trennte ab. Man extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml Ether, die vereinigten organischen Auszüge mit 2 N HCl, 2 N NaOH und Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhielt man bei der Destillation bei

80-85 °C (Bad)/12 Torr 2.03 g (25 %) eines Gemisches von 89a, 90a und 91a, das in Benzol gelöst und 6 h bei 185 °C gehalten wurde. Nach erneuter Destillation gewann man 1.60 g (79 %) 92a, 93a und 94a, die gaschromatographisch getrennt wurden (4 m Carbowax 20 M auf Kieselgur, Säulentemp. 120 °C). Die Reihenfolge der Retentionszeiten war 93a < 94a < 92a; das Produktverhältnis betrug 1:1.7:1.

a) 2-n-Butyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (93a) zeigte die gleichen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und dieselbe Retentionszeit wie eine authentische Probe (S. 166).

b) 2-n-Butyl-6-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (92a) wurde ebenfalls anhand der NMR-Spektren und der Retentionszeit einer authentischen Probe identifiziert (S. 165).

c) 2-n-Butyl-5-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (94a) wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum und das MS identifiziert.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (m, 3 H), 1.24 (m, 4 H), 1.79 (d, J = 2.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.90 (m, 2 H, 7-H₂), 2.13 (m, 2 H, CH₂-C₃H₇), 3.08 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.09 (m, 2 H, 3-H, 5-H).

MS (70 eV): m/e = 162 (34 %, M⁺).

4. [5-D]-1-n-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90b)
[7-D]-1-n-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (89b)

Man verfuhr zunächst so, wie für 54a beschrieben (S. 138), setzte dem Reaktionsgemisch jedoch kein TMP zu. Bei der Aufarbeitung wurden anstelle des dest. Wassers 6.65 g (330 mmol) D₂O zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren gab man 75 ml dest. Wasser zu; die übrige Aufarbeitung erfolgte wie bei 54a. Die Destillation lieferte bei 54 °C/12 Torr 2.10 g (35 %) 89b und 90b.

MS (70 eV): m/e = 149 (17 %, M⁺), 106 (41 %), 92 (58 %), 67 (100 %), 66 (30 %). Bezogen auf 54a entspricht die Intensität der Peaks bei 67 und 66 einem Verhältnis von 81:19 für 89b und 90b.

Das Gemisch wurde nach Vorschrift 3 c) (S. 147) in 92b und 93b überführt. Nach erneuter Kurzwegdestillation bei 70-80 °C (Bad)/12 Torr wurde das Verhältnis der Isomeren [6-D]-2-n-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (92b) und [3-D]-2-n-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (93b) im ¹H-NMR-Spektrum zu 83:17 bestimmt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (m, 3 H), 1.22-1.34 (m, 6 H), 1.92 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, 7-H₂), 3.23 (m, 1 H, 1-H), 3.43 (m, 1 H, 4-H), 6.07 (m, 0.83 H, 3-H), 6.70 (m, 1.17 H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.94 (q, CH₃), 22.47, 29.46, 31.23 (3 t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 50.00, 53.51 (2 d, C-1, C-4), 73.36 (t, C-7), 132.99 (d, Olefin-C), 142.19 (d, Olefin-C, Intensität stark vermindert im Vergleich zu 54a), 143.62 (d, Olefin-C, leicht verminderte Intensität im Vergleich zu 54a), 158.77 (s, C-2).

XIII. Optisch aktives 1-Chlorquadricyclan

1. Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on (62; Racemat)

Man legte in einem ausgeheizten l l-Dreihalskolben 50.8 ml (400 mmol) frisch destilliertes Bortrifluorid-Etherat in 200 ml wasserfreiem Diglyme vor und tropfte unter kräftigem Rühren während 3 h 10.2 g (270 mmol) Natriumborhydrid in 300 ml Diglyme zu. Diboran wurde durch einen kontinuierlichen N₂-Strom ausgetrieben und über einen PVC-Schlauch und ein Gaseinleitungsrohr mit Tauchfritte in eine Lösung von 55.2 g (600 mmol) Norbornadien in 130 ml wasserfreiem THF geleitet. Dabei wurde das Reaktionsgemisch magnetisch gerührt und durch ein Eisbad gekühlt. Nach 1 h bei Raumtemp. hydrolysierte man überschüssiges Diboran mit wenig Eiswasser. Unter Kühlung und gutem Rühren tropfte man 130 ml 3 N NaOH und während 1 h 75 ml 30-proz. H₂O₂ zu. Nach 15 h filtrierte man den weißen Niederschlag ab, wusch mit 100 ml Ether nach, trennte ab und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten organischen

Auszüge wurden mit 70 ml 2 N HCl und 70 ml dest. Wasser gewaschen. Die Oxidation konnte nach zwei Varianten erfolgen:

a) Man engte am Rotationsverdampfer auf 100 ml ein und legte die Lösung in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler vor. Unter gutem Rühren gab man in 30 min 150 ml einer wäßrigen Lösung zu, die 25.5 ml (400 mmol) 96-proz. H_2SO_4 und 30.0 g (100 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ enthielt. Nach 2 h wurde die wäßrige Phase von der dunklen Reaktionsmischung abgetrennt und zweimal mit je 70 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion und mit 50 ml dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 zog man die Lösungsmittel ab. Die Destillation des gelben Rohprodukts über eine 40 cm³-Vigreuxkolonne lieferte 8.95 g (23 %) Norbornenon als farbloses Öl vom Sdp. 65.5-66.5 °C/19 Torr, das im Kühlschrank kristallisierte und bei 21-22 °C schmolz (Lit. ¹⁶⁷: 22-23 °C). Die Identifizierung erfolgte anhand der spektralen Daten (S. 144; IR, ¹H-NMR).

b) Man trocknete die Lösung von Dehydronorborneol über MgSO_4 und befreite sie am Rotationsverdampfer völlig von den Lösungsmitteln. Das so gewonnene Rohprodukt löste man in CH_2Cl_2 und behandelte es mit dem CrO_3 /Pyridin-Komplex, wie unten beschrieben (S. 171). Die Ausbeute des Ketons 62 betrug hier 12.85 g (33 %); die Identifizierung erfolgte durch die IR- und ¹H-NMR-Spektren und das MS (S. 144).

2. (-)-Diisopinocampheylboran

In einem ausgeheizten und mit N_2 gespülten 6 l-Dreihalskolben legte man unter kräftigem magnetischem Rühren 182 g (1.28 mol) frisch destilliertes Bortrifluorid-Diethyletherat in 400 ml wasserfreiem Diglyme vor. Man erzeugte im Verlauf von 4 h durch Zutropfen von 43.8 g (1.15 mol) Natriumborhydrid in 1000 ml Diglyme einen annähernd kontinuierlichen Strom von Diboran, das man über eine Tauchfritte in eine mit einem Eisbad gekühlte und

magnetisch gerührte Lösung von 381 g (2.80 mol) (+)- α -Pinen (98 %; von CaH_2 destilliert, Sdp. 155 °C, $\alpha_D^{22} = + 47.1^\circ$ (rein)) in 800 ml wasserfreiem THF leitete. Die Geschwindigkeit des Gasstroms wurde so eingestellt, daß kein Diboran aus der Apparatur entwich. Gegen Ende des Zutropfens entstand langsam ein farbloser Niederschlag. Schließlich leitete man noch 3-4 h Stickstoff durch beide Lösungen, um noch in Diglyme gelöstes Diboran ins zweite Reaktionsgefäß überzutreiben. Die Suspension von (-)-Diisopinocampheylboran wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und dann verwendet.

3. (+)-exo-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-ol (96)

In einem ausgeheizten 6 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und 1000 ml-Tropftrichter wurden unter Eiskühlung 165 g (1.79 mol) Norbornadien in 700 ml wasserfreiem THF vorgelegt. Man leitete während 10 min einen kräftigen N_2 -Strom durch die Lösung. Unter kräftigem Rühren tropfte man dann die Suspension von Diisopinocampheylboran (S. 169) in 3 h zu. Der Niederschlag löste sich an der Eintropfstelle anfangs schnell, gegen Ende immer langsamer auf. Nach 24-stdg. Rühren wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 108 g (2.70 mol) NaOH-Plättchen in 900 ml dest. Wasser so zugetropft, daß die Innentemp. 8 °C nie überstieg. Anschließend gab man, zunächst sehr langsam, 750 ml 30-proz. H_2O_2 zu. Dabei achtete man darauf, daß sich die Mischung nicht über 18 °C erwärmte. Man rührte bei Raumtemp. 15 h, nutschte den farblosen, voluminösen Niederschlag ab und wusch mehrmals mit Ether gut nach. Die organische Phase wurde aus den vereinigten Filtraten und Waschflüssigkeiten abgetrennt, die wäßrige noch fünfmal mit je 300 ml Ether extrahiert. Die organischen Auszüge wurden vereinigt, mit je 600 ml 2 N HCl und dest. Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Aus der wäßrigen Phase konnte 2-exo-5-syn-Bicyclo[2.2.1]heptandiol (S. 171) gewonnen werden. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand über eine 40 cm-Vigreuxkolonne

destilliert. Man erhielt im Vorlauf nicht umgesetztes Norbornadien und (+)- α -Pinen und in der Hauptfraktion bei 60-100 °C/12 Torr 54.9 g (39 %) einer Mischung, die etwa im Verhältnis 9:1 (+)-exo-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-ol (96) und 3-Hydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.3.1]heptan (102) enthielt ($^1\text{H-NMR}$). Sie wurde für die Darstellung von 62 ohne weitere Reinigung verwendet.

IR (Film): 3300 cm^{-1} (OH).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.56-2.20 (mehrere, sich überlagernde m, 6 H, 5-endo-H, 6- H_2 , 7- H_2 , OH), 2.84 (breites m, 2 H, 1-H, 4-H), 5.83-6.27 (m, 2 H, 2-H, 3-H).

MS (70 eV): m/e = 110 (20 %, M^+), 93 (83 %), 66 (100 %).

4. 2-exo-5-syn-Bicyclo[2.2.1]heptandiol (103)

Die bei der Darstellung von 96 (S. 170) erhaltene wäßrige Phase wurde 3 d im Perforator mit Ether kontinuierlich extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieben 7.40 g (9 %) des rohen Dialkohols, der aus Toluol/Ether unkristallisiert wurde. Die feinen weißen, in Wasser gut, in CHCl_3 schlecht löslichen Nadeln schmolzen bei 182.5-183.5 °C (Lit. ^{188,189}: 183.5-184.5 °C). 103 wurde nach Literaturdaten ¹⁸⁸⁻¹⁹¹ identifiziert.

IR (Nujol): 3300 (OH).

$^1\text{H-NMR}$ (Pyridin): δ = 1.53 (t-ähnliches m, J = 3.5 Hz, 4 H, 3- H_2 , 6- H_2), 1.94 (m, 2 H, 7- H_2), 2.36 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 3.86 (t, J = 4.2 Hz, 2 H, 2-endo-H, 5-endo-H), 5.77 (s, 2 H, OH) (Lit. ³⁰⁶: δ = 1.58, 2.00, 2.40, 3.90, 5.75).

MS (70 eV): m/e = 128 (M^+).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.17) Ber. C 65.60 H 9.44

Gef. C 65.53 H 9.07

5. (+)-(1R)-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on (62)

Man legte in einem ausgeheizten 2 l-Dreihalskolben mit

KPG-Rührer und Pulver-Dosiertrichter 1000 ml wasserfreies Pyridin vor und gab langsam im N_2 -Strom unter guter Eiskühlung 112 g (1.12 mol) Chrom(VI)oxid zu. Dabei bildete sich ein kräftiger gelber Niederschlag. Die Suspension wurde 30 min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gab man, wieder unter Eiskühlung, 48.95 g (90 % = 44.06 g; 400 mmol 96) des Gemisches von 96 und 102 (S. 170) in 400 ml CH_2Cl_2 auf einmal zu. Dabei färbte sich der Kolbeninhalt unter schwacher Erwärmung braun. Man rührte bei Raumtemp. noch 15 h, nutschte den dunklen, voluminösen Niederschlag ab und wusch viermal mit Ether gut nach. Zu den vereinigten Filtraten tropfte man unter Eiskühlung 280 ml konz. H_2SO_4 in 800 ml dest. Wasser. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und noch viermal mit je 250 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit je 350 ml 2 N H_2SO_4 , 5-proz. $NaHCO_3$ -Lösung und zweimal mit je 200 ml dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das flüchtige Material (30.4 g, 70 %) wurde im Hochvak. in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Falle gezogen. Die mehrmalige Fraktionierung über eine 40 cm-Vigreuxkolonne und über eine große Spaltrohrkolonne, bei der 3-Oxo-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan (104) abgetrennt wurde, lieferte bei 60-61 °C/15 Torr 12.2 g (28 %) (+)-(1R)-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on (62) mit $\alpha_D^{20} = + 629^\circ$ (c 1.7791, CCl_4) (Lit. ¹⁵⁹: $\alpha_D^{28} = + 592^\circ$ (c 1.7, $CHCl_3$), ee 48 %) und $n_D^{25} = 1.4839$ (Lit. ¹⁶⁰: $n_D^{25} = 1.4840$).

6. (1R)-5,5-Dichlor-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (98)
1,3-Dichlor-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (97)

a) 1.20 g (8.80 mmol) frisch gereinigtes ²⁰⁶ PCl_5 wurden im 50 °C-Bad unter Rühren in 25 ml CCl_4 gelöst. Nach dem Abkühlen tropfte man im N_2 -Gegenstrom 0.48 g (4.50 mmol) (+)-Norbornenon (62) in 5 ml CCl_4 zu, wobei sich die Reaktionsmischung leicht trübte und blaßgelb verfärbte. Nach 15 h bei Raumtemp. hydrolysierte man unter Eiskühlung das überschüssige PCl_5 mit kleinen Eisstückchen. Man gab 20 ml dest. Wasser zu, trennte ab und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Methylenchlorid.

rid. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit 15 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und 20 ml dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Abziehen der Lösungsmittel zog man die flüchtigen Bestandteile am Hochvak. in eine auf -78°C gekühlte Falle. Das Material (1.10 g), das neben 97 und 98 noch geringe Reste der Lösungsmittel enthielt und sich bei Raumtemp. und am Licht schnell dunkel verfärbte, wurde ohne weitere Reinigung für die Darstellung von optisch aktivem 66f verwendet. Der Siedepunkt von 97/98 betrug $60-84^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit.¹⁹³: $61-64^\circ\text{C}/12$ Torr für 98).

b) Zu 0.48 g (4.50 mmol) 62 in 5 ml CCl_4 gab man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.20 g (8.80 mmol) PCl_5 in 25 ml CCl_4 . Nach 15 h wurde wie unter a) aufgearbeitet. Menge und Zusammensetzung des Rohprodukts waren identisch.

97 und 98 entstanden etwa im Verhältnis 2:1 (GC, Carbowax 20 M auf Kieselgur, Säulentemp. 140°C).

97 konnte aus dem Gemisch abgetrennt und charakterisiert werden (S. 174). Für 98 ergaben sich aus dem Rohmaterial folgende Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.75$ (m, 2 H), 1.97 (m, 2 H), 2.96 (m, 1 H), 3.39 (m, 1 H), 6.25 (m, 2 H).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.02-6.42$ (m, 2 H, 2-H, 3-H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit dem in Lit.¹⁹⁵ beschriebenen überein.

MS (70 eV): $m/e = 166, 164, 162$ (14 %, M^+), 127 (24 %), 113 (23 %), 91 (30 %), 66 (100 %).

7. (+)-(1R)-2-Chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (66f)

3.00 g des rohen Gemisches von 97 und 98 (S. 172) (ca. 0.68 g (4.2 mmol) 98) wurden in 150 ml wasserfreiem DMSO gelöst und im N_2 -Strom unter magnetischem Rühren zu 5.00 g (45.0 mmol) K-O-t-Bu in 150 ml DMSO getropft. Die Mischung erwärmte sich leicht und färbte sich bräunlich. Nach 1 h gab man 250 ml dest. Wasser zu und extrahierte sechsmal mit insgesamt 600 ml

Ether. Die organischen Phasen wurden vereinigt und fünfmal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 destillierte man das Lösungsmittel über eine 30 cm-Vigreuxkolonne ab. Die Fraktionierung des Rückstands über eine Drehbandkolonne lieferte 0.42 g (ca. 78 %) 66f vom Sdp. $60^\circ\text{C}/40$ Torr; $\alpha_{\text{D}}^{20} = +45.44^\circ$ (c 2.425, CCl_4).

Die Verbindung wurde durch Datenvergleich mit authentischem Material identifiziert (S. 151).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 50.61$ (d), 56.67 (d), 73.60 (t), 134.82 (d), 141.69 (d), 143.30 (d), 149.22 (s).

MS (70 eV): m/e = 128, 126 (M^+), 102, 100, 91, 66, 65.

8. (+)-1,3-Dichlor-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (97)

Aus 3.00 g des rohen Gemisches von 97 und 98 (ca. 1.40 g (8.59 mmol) 97) erhielt man nach der Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 98 (S. 173) neben 66f einen höhersiedenden Rückstand. Bei der Fraktionierung über eine kleine Spaltrohrkolonne lieferte dieser 1.22 g (87 %) 97 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $82-82^\circ\text{C}/12$ Torr. Die beiden Diastereomeren lagen nach dem ^1H -NMR-Spektrum etwa im Verhältnis 64:36 vor (Integration der Signale des 3-H); $\alpha_{\text{D}}^{20} = +37.20^\circ$ (c 3.00, CCl_4).

IR (Film): 3005, 2970, 2955, 2880, 1353, 1301, 1284, 1257, 1172, 1061.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.51-2.52$ (mehrere sich überlagernde m, mc bei 1.58, 1.68, 1.75, 1.96, 2.13, insgesamt 7 H), 3.86, 4.03 (2 m, insgesamt 1 H, Verhältnis 36:64).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.29$, 23.50 (2 d, C-6), 26.84 , 26.96 (2 d, C-2), 31.20 , 32.50 (2 t, C-5), 37.62 , 39.53 (2 t, C-7), 39.53 , 39.92 (2 d, C-4), 42.31 , 43.31 (2 s, C-1), 62.82 , 64.15 (2 d, C-3).

MS (70 eV): m/e = 166, 164, 162 (25 %, M^+), 129, 127 (44 %), 115, 113 (62 %), 100 (18 %), 91 (100 %), 77 (14 %), 65 (23 %).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_2$ (163.055) Ber. C 51.56 H 4.95

Gef. C 52.09 H 5.11

9. (+)-(1R)-1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (14)

2.53 g (20.0 mmol) 66f wurden in 500 ml n-Pentan (mehrfach fraktioniert; unter N₂-Atmosphäre von Natrium destilliert) gelöst und 40 h in einer sorgfältig gereinigten Apparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Man filtrierte ab und entfernte das Lösungsmittel über eine 20 cm-Vigreuxkolonne. Die im ¹H-NMR-Spektrum bestimmte Rohausbeute betrug 76 % (Standard: Methylenchlorid). Bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne erhielt man 1.67 g (66 %) 14, das durch seine spektralen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS; S. 132) identifiziert wurde.

10. Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on (62) aus (+)-(1R)-1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (14)

Man setzte 2.53 g (20.0 mmol) optisch aktives 14 nach Vorschrift a) (S. 145) mit Lithiumdimethylamid in wasserfreiem THF um und erhielt nach wäßriger Aufarbeitung bei der Destillation 1.28 g (59 %) Norbornenon (62), das für die Drehwertbestimmung zweimal über eine kleine Spaltrohrkolonne destilliert wurde. Die Identifizierung erfolgte durch das MS und das ¹H-NMR-Spektrum anhand einer authentischen Probe (S. 145); $\alpha_D^{20} = + 24.43^\circ$ (c 1.7870, CHCl₃).

XIV. Propellansynthesen

1. 14 und Anthracen: 9,10-Dihydro-9,10-(1',7'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptano)anthracen (119)

Man bereitete nach der allgemeinen Vorschrift (S. 120) 71 mmol LDA oder LTMP in THF und löste 5.95 g (47.0 mmol) 14 in 60 ml wasserfreiem THF. Beide Lösungen wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern unter kräftigem magnetischem Rühren innerhalb von 30 min zu einer Suspension von 5.53 g (31.0 mmol) Anthracen in 40 ml THF gegeben, die schwach unter

Rückfluß erhitzt wurde (Bad bis 60 °C). Man ließ abkühlen, rührte noch 1 h und versetzte das dunkel gefärbte Gemisch vorsichtig mit 100 ml dest. Wasser. Man goß in 100 ml Ether, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit je 60 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit dest. Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach dem Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde die Ausbeute ^1H -NMR-spektroskopisch gegen Methylenchlorid als Standard zu 67 % bestimmt. Man nahm in der Wärme in 30 ml Toluol auf, trennte nach 15 h 1.51 g unverbrauchtes Anthracen ab und entfernte das Lösungsmittel. Der Rückstand enthielt neben wenig Anthracen 119, 63 und TMP. Man kühlte das Gemisch auf - 15 °C, saugte den ausgefallenen Kristallbrei ab und trennte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol 119 bei ausreichender Kristallgröße durch mechanische Auslese von Anthracenresten ab. In mehreren Fraktionen gewann man 2.20 g (26 %) reines 119 in Form farblos-durchsichtiger, annähernd quaderförmiger Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu etwa 2.5 mm. 119 schmolz unter langsamer Zersetzung bei 120 °C; bei 160 °C entstand eine klare Schmelze der Zersetzungsprodukte. Die Destillation der Mutterlauge lieferte bei 80 °C/0.001 Torr 0.3-0.8 g (3-7 %) 63 (S. 156) und bei 120-150 °C (Bad)/0.001 Torr weiteres 119 als rasch kristallisierende Flüssigkeit; 0.20 g (2.5 %) wurden aus n-Pentan/ CHCl_3 (1:1) rein erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.01-1.55 (m, 4 H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H), 1.98 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, 13- H_2), 4.43 (s, 2 H, 9-H, 10-H), 7.05-7.50 (m, 8 arom. H).

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.18 (mc, 4 H), 1.88 (schlecht aufgelöstes t, 2 H), 4.29 (s, 2 H), 6.85-7.32 (m, 8 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 12.81 (d, C-15, C-16), 22.87 (d, C-14), 28.84 (s, C-11, C-17), 33.47 (t, C-13), 40.60 (d, C-12), 45.12 (d, C-9, C-10), 123.59 (d), 124.62 (d), 125.31 (d), 125.74 (d), 141.26 (s), 144.71 (s).

MS (70 eV): m/e = 268 (100 %, M^+), 267 (68 %), 253 (65 %), 252 (50 %), 202 (14 %), 178 (27 %), 126 (25 %).

$C_{21}H_{16}$ (268.36) Ber. C 93.99 H 6.01

Gef. C 94.13 H 5.72

Röntgenstrukturanalyse: Daten im Anhang.

2. 14 und 9-Methoxyanthracen: 10-Hydro-9-Methoxy-9,10-(1,7-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptano)anthracen (123)

Man setzte nach der für das Anthracen-Addukt 119 erarbeiteten Vorschrift 5.95 g (47.0 mmol) 14, 71.0 mmol LDA oder LTMP und 4.37 g (21.0 mmol) 9-Methoxyanthracen um. Das nach wäßriger Aufarbeitung und Entfernen der Lösungsmittel gewonnene Rohprodukt wurde im Hochvak. fraktioniert. Bei 140 °C (Bad)/0.001 Torr gingen bei rascher Destillation 2.38 g (38 %) 123 über; aus n-Pentan erhielt man fast farblose Kristalle, die sich bei 140-150 °C zersetzten. Das Material enthielt noch wenig Polymeres; die Verbrennungsanalyse zeigte zu niedrige Werte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (schmales m, 4 H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H), 2.00 (schmales m, 2 H, 13-H₂), 3.14 (s, 3 H, OCH₃), 4.28 (s, 1 H, 10-H), 7.00-7.49 (m, 8 arom. H).

MS (70 eV): m/e = 298 (59 %, M⁺), 283 (37 %), 267 (51 %), 266 (72 %), 265 (94 %), 208 (60 %), 193 (100 %), 165 (62 %).

$C_{22}H_{18}O$ (298.38) Ber. C 88.56 H 6.08

Gef. C 86.38 H 5.71

3. 14 und 2,5-Dimethylfuran: exo-12-Oxa-1,9-dimethylhexacyclo[7.2.1.0^{3,5}.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{4,8}]dodec-10-en (124)

Man bereitete nach der allgemeinen Vorschrift (S. 120) 100 mmol LDA oder LTMP in wasserfreiem THF und löste 6.32 g (50.0 mmol) 14 in 30 ml THF. Beide Lösungen wurden aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig in 30 min zu einer schwach siedenden Lösung von 14.42 g (150 mmol) 2,5-Dimethylfuran in 50 ml THF getropft. Nach 2 h entfernte man das Heizbad und gab bei Raumtemp. 100 ml 2 N NaOH zu. Das Gemisch wurde unter N₂-At-

mosphäre wie bei den anderen Addukten aufgearbeitet. Man entfernte nach dem Trocknen über MgSO_4 die Lösungsmittel. Die mit Toluol als Meßstandard spektroskopisch bestimmte Ausbeute betrug 61 %. Bei der Kurzwegdestillation gingen bei 35-40 °C/0.001 Torr (Bad bis 60 °C) 4.18 g (45 %) 124 über. Die fast farblose, ölige Flüssigkeit wurde nach der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne bei 26 °C/0.0005 Torr rein erhalten.

IR (Film): 3055, 2975, 2935, 2870, 1710 (breit), 1568, 1450, 1377, 1307.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.35-1.65 (m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H), 1.47 (s, 6 H, CH_3), 2.14 (m, 2 H, 6- H_2), 2.75 (m, 1 H, 7-H), 6.55 (s, 2 H, 10-H, 11-H).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.25-1.64 (mehrere sich überlagernde m, 3 H), 1.37 (s, 6H), 2.08 (t mit Feinstruktur, J = 1.5 Hz, 2 H), 2.63 (m, 1 H), 6.39 (s, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.33 (d, C-3, C-4), 17.69 (q, CH_3), 24.17 (d, C-5), 34.65 (t, C-6), 37.01 (s, C-2, C-8), 47.37 (d, C-7), 87.47 (s, C-1, C-9), 140.42 (d, C-10, C-11).

MS (70 eV): m/e = 186 (56 %, M^+), 171 (97 %), 143 (85 %), 128 (100 %), 121 (33 %), 106 (41 %), 91 (17 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. 186.10446 Gef. 186.103 (MS)

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186.256) Ber. C 83.82 H 7.58
Gef. C 83.52 H 7.71

4. 14 und Furan: 2-(2'-Furano)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (139) und exo-12-Oxa-hexacyclo[7.2.1.0^{3,5}.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{4,8}]-dodec-10-en (137)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten unter Reinstickstoffatmosphäre.

Zu 71.0 mmol LDA in 25 ml THF (S. 120) und 13.62 g (200 mmol) Furan tropfte man unter magnetischem Rühren bei 30 °C (Bad) in 60 min 4.00 g (30.9 mmol) 14 in 10 ml Furan. Man rührte noch 3 h, gab 100 ml 2 N NaOH zu und goß das Gemisch

in 100 ml Ether. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit jeweils 40 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit 80 ml dest. Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Abziehen der Lösungsmittel entfernte man die flüchtigen Bestandteile des zähen, braunen Rohöls bei $0^\circ\text{C}/0.01$ Torr. Nach den ^1H -NMR-Spektren enthielt das Rohmaterial meistens 137 und 139; in einigen Versuchen entstand 139 erst im NMR-Versuch nach Zugabe von Rh(I) wohl aus 138, während 137 polymerisierte. Die spektroskopisch gegen Methylenchlorid als Meßstandard bestimmte Ausbeute an 137 und 139, die etwa im Verhältnis 3:1 vorlagen, betrug 33-39 %.

b) Man bereitete 40.0 mmol LDA oder LTMP in 30 ml wasserfreiem THF (S. 120) und gab unter Kühlung auf -78°C 4.49 g (40.0 mmol) K-O-t-Bu zu. Nach 30 min hatte sich eine homogene Mischung gebildet, zu der 3.40 g (50.0 mmol) Furan gegeben wurden. Man tropfte sofort unter kräftigem Rühren 2.02 g (16.0 mmol) 14 in 6.80 g (100 mmol) Furan in 10 min zu. Nach 2 h bei -78°C ließ man langsam auf Raumtemp. kommen. Man gab 80 ml 2 N NaOH zu und arbeitete auf wie unter a) beschrieben. Bei größeren Ansätzen wurde das ungelöste Material abgefrittet. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Abziehen der Lösungsmittel entfernte man die flüchtigen Bestandteile bei $15^\circ\text{C}/0.1$ Torr (mit LDA) oder $15^\circ\text{C}/0.001$ Torr (mit LTMP). Die Ausbeute an 137 und 139 (2:1) betrug 38-42 % (^1H -NMR, gegen Methylenchlorid).

Man digerierte das nach a) oder b) bereitete Rohprodukt zweimal mit je 50 ml Cyclohexan. Der unlösliche Rückstand zeigte im ^1H -NMR-Spektrum nur Spuren von 137 und 139 und wurde verworfen. Die vereinigten Cyclohexan-Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit. Bei der Kurzwegdestillation des Rückstands gingen bis 30°C (Bad)/ 10^{-6} Torr 0.76-0.80 g (30-32 %, Ansatz b)) der Produkte als farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit über. 139 wurde spektroskopisch anhand einer authentischen Probe identifiziert (S. 189) (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS).

Für 137 ergaben sich folgende Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.40\text{--}1.60$ (m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H),
2.16 (t, $J = 1.4$ Hz, 2 H, 6-H₂), 2.52 (m, 1 H, 7-H),
4.75 (s, 2 H, 1-H, 9-H), 6.55 (s, 2 H, 10-H, 11-H).

Die Singulettspalten mit Tris(dipivalomethanato)-
Europium ($\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{EuO}_6$) nicht auf.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$ (m, 3 H), 2.19 (m, 2 H), 2.58
(m, 1 H), 4.83 (s, 2 H), 6.64 (s, 2 H).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.50$ (breites m, 3 H), 2.12 (t, $J = 1.4$
Hz, 2 H), 2.70 (m, 1 H), 4.75 (s, 2 H), 6.33 (s, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 12.73$ (d, C-3, C-4), 23.40 (d, C-5),
30.01 (s, C-2, C-8), 34.07 (t, C-6), 46.89 (d, C-7),
78.83 (d, C-1, C-9), 135.89 (d, C-10, C-11).

MS (70 eV): $m/e = 158$ (70 %, M^+), 129 (100 %), 128 (78 %),
115 (39 %), 92 (37 %), 91 (39 %), 66 (30 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. 158.07316 Gef. 158.073 (MS)

5. 14 und 1,4-Diphenyl-2,3-benzofuran: 12-Oxa-10,11-benzo-
1,9-diphenylhexacyclo[7.2.1.0^{3,5}.0^{2,7}.0^{2,6}.0^{4,8}]dodec-
10-en (140)

71.0 mmol LTMP in 60 ml THF (S. 120) wurden mit 8.00 g
(30.0 mmol) 1,4-Diphenyl-2,3-benzofuran ²²⁶ versetzt. Man
tropfte bei Raumtemp. unter Rühren in 30 min 4.00 g (30.9
mmol) 14 in 20 ml THF zu. Nach 3 h wurde unter N_2 -Atmosphäre
aufgearbeitet. Man gab 100 ml dest. Wasser zu, goß in 100 ml
Ether, trennte ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal
mit je 40 ml Ether. Nach dem Trocknen der organischen Auszüge
über MgSO_4 wurden die Lösungsmittel abgezogen.

Weitere Versuche erfolgten bei 50 °C (wie beim Anthracen-
Addukt 119, S. 175) oder mit LDA bzw. LTMP und K-O-t-Bu bei
- 78 °C bis Raumtemp. (wie beim Furan-Addukt 137, S. 178).

Alle Versuche, das gegen Luftsauerstoff sehr empfindliche
Addukt durch Kristallisation oder Chromatographie rein zu er-
halten, schlugen fehl.

MS (70 eV): m/e = 360 (65 %, M⁺), 255 (100 %).

C₂₇H₂₁O Ber. 360.15141 Gef. 360.145 (MS)

6. 14 und 1,2,3-Trimethylisoindol: exo-12-Aza-10,11-benzo-1,9,12-trimethylhexacyclo[7.2.1.0^{3,5}.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{4,8}]dodec-10-en (141)

1,2,3-Trimethylisoindol wurde nach Literaturangaben 227,228 bereitet. Die rohe Vorstufe, 1,2-Dimethyl-3-oxodihydroisoindol, wurde abweichend von dieser Vorschrift in Ether aufgenommen und mit 2 N NaOH geschüttelt, um Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ entfernte man das Lösungsmittel und reinigte das Produkt durch Destillation.

Man legte 7.96 g (50.0 mmol) 1,2,3-Trimethylisoindol in 70 ml wasserfreiem THF vor und erwärmte zum leichten Sieden (Bad bis 60 °C). Unter Rühren gab man aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig 6.32 g (50.0 mmol) 14 in 20 ml THF und 75.0 mmol LDA oder LTMP in 60 ml THF in 30 min zu. Man beließ die fast schwarze Lösung noch 2 h bei 60 °C, kühlte dann auf Raumtemp. ab, tropfte unter Eiskühlung 100 ml 2 N NaOH zu, goß in 100 ml Ether, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase mit viermal 50 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über MgSO₄. Nach dem Abrotieren der Lösungsmittel kochte man das rotbraune Rohöl mit zweimal 200 ml n-Pentan aus. Der rote Rückstand enthielt nach dem ¹H-NMR-Spektrum kaum 141 und wurde verworfen. Nach Entfernen des Lösungsmittels gewann man aus dem hellbraunen Rohmaterial bei der Kurzwegdestillation bei 93-95 °C/0.001 Torr (Bad bis 130 °C) 7.85 g (63 %) 141 als hellgelbes, hochviskoses Öl. Man nahm das Material in wenig Acetonitril auf und brachte es bei - 15 °C zur Kristallisation. Mehrfaches Umkristallisieren aus Acetonitril oder n-Pentan lieferte recht beständige, farblose Nadeln vom Schmp. 75-77 °C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.87 (d mit Feinstruktur, J = 5.5 Hz,

2 H, 3-H, 4-H), 1.41 (s, 6 H, C-CH₃), 1.50 (m, 1 H, 5-H), 1.61 (s, 3 H, N-CH₃), 2.08 (t, J = 1.6 Hz, 2 H, 6-H₂), 2.90 (m, 1 H, 7-H), 7.13 (m, 4 H, aromat. H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.15 (d, C-3, C-4), 14.33 (q, 1-CH₃, 9-CH₃), 21.93 (q, N-CH₃), 28.71 (d, C-5), 33.29 (s, C-2, C-8), 33.74 (t, C-6), 43.43 (d, C-7), 71.12 (s, C-1, C-9), 121.79 (d, 2 aromat. C), 125.58 (d, 2 aromat. C), 149.08 (s, C-10, C-11).
 MS (70 eV): m/e = 249 (27 %, M⁺), 234 (97 %), 169 (47 %), 168 (100 %).
 C₁₈H₁₉N (249.357) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.62
 Gef. C 86.85 H 7.74 N 5.75

XV. Zur Chemie der 1,7-Dehydroquadricyclan-Addukte

1. Thermolyseversuche

Jeweils 100 mg der Addukte 119, 124, 137 und 141 wurden unter N₂ in 0.5 ml C₆D₆ gelöst und im abgeschmolzenen NMR-Rohr in einem thermostatisierten Heizbad erhitzt. Man beobachtete im ¹H-NMR-Spektrum in allen Fällen das Verschwinden der Addukt-Signale; gleichzeitig entstand bräunliches, polymeres Material.

2. Blitzthermolysen

Jeweils 0.30 g der Addukte 119 und 141 wurden im Vak. (0.001 Torr) langsam durch ein 30 cm langes und 0.5 cm weites Glasrohr destilliert, das mit einem elektrischen Ofen beheizt wurde. Die Produkte wurden unmittelbar hinter der Heizzone in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert und nach beendeter Thermolyse untersucht.

a) Thermolyse des Anthracen-Addukts 119: Bei 450 °C trat im Thermolyserohr weitgehend Polymerisation ein; das wenige in der Kühlfalle auskondensierte Material enthielt noch 119 neben polymeren Bestandteilen.

b) Thermolyse des Trimethylisindol-Addukts 141: 141 ging bei 300 °C fast unzersetzt über. Bei 450 °C enthielt das kondensierte Material geringe Mengen an 141, wenig Polymeres und ein Produkt ungeklärter Struktur, das sich beim Auftauen rasch und irreversibel veränderte und über mehrere Stufen ein bei 0 °C mäßig stabiles Endprodukt lieferte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.26 (m, ca. 2 H), 1.64 (s, ca. 3 H), 1.70 (m, ca. 1 H), 2.42 (m, ca. 2 H), 2.87 (m, ca. 2 H), 7.20-7.55 (m, ca. 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.91, 28.58, 29.73, 71.17, 72.15, 120.55, 121.74, 128.09, 128.74.

MS (70 eV): m/e = 185 (10 %), 171 (14 %), 170 (100 %), 143 (21 %), 115 (23 %).

3. Versuche zur katalysierten Ringöffnung der Addukte

a) Das Anthracen-Addukt 119 lieferte mit Silber(I)tri-fluormethansulfonat oder Rh(I) in NMR-Versuchen nur Polymere.

b) Das Furan-Addukt 137 wurde im NMR-Versuch bei 0 °C mit wenig Rh(I) versetzt (C_6D_6). Kleine Signale, die bei δ = 2.70 (m) und δ = 5.50 (m) auftraten, verschwanden rasch wieder; gleichzeitig wurde die Bildung polymerer Produkte beobachtet.

c) 100 mg des Dimethylfuran-Adduktes 124 wurden im NMR-Rohr in CDCl_3 gelöst und bei - 78 °C mit 3 Molproz. Rh(I) versetzt. Die Abnahme der Signale von 124 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde zunächst bei - 70 °C, dann unter langsamer Steigerung der Temp. verfolgt. Bei - 30 °C traten neue Banden auf, die nach kurzer Zeit rasch wieder verschwanden. Gleichzeitig beobachtete man die Bildung polymerer Produkte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.25 (m), 6.76 (schmales m; in C_6D_6 bei 6.67).

Die Umsetzung von 124 mit Rh(I) in Gegenwart von Abfängern, die selbst mit 124 keine Reaktion eingehen (Furan,

2,5-Dimethylfuran, Anthracen), lieferte keine Abfangprodukte des Diolefins 150. Man beobachtete auch hier rasche Polymerenbildung.

d) Beim Trimethylisoindol-Addukt 141 entstanden in Gegenwart von Rh(I) ebenfalls neue Banden im ^1H -NMR-Spektrum, die nur kurzzeitig beobachtet werden konnten, da dann Polymerisation eintrat.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 6.68$ (aromat. H ?).

4. Photolyse des Anthracen-Addukts 119

a) 100 mg (0.373 mmol) 119 und 2.16 mg (0.037 mmol) Aceton in 250 ml wasserfreiem Ether wurden unter N_2 -Atmosphäre bei 0°C mit einer Hg-Niederdrucklampe (256 nm) 3 h, 8 h oder 24 h bestrahlt. Man filtrierte das weißlich-gelbe Polymere ab, das im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale eines definierten Produktes zeigte, und entfernte das Lösungsmittel. Der gelbbraune, ölige Rückstand enthielt neben polymerem Material nach 3 h noch etwa die Hälfte des eingesetzten 119; nach 24 h waren keine Reste des Anthracen-Addukts mehr nachweisbar.

b) Der Versuch in Gegenwart von 500 mg (7.35 mmol) Furan erbrachte das gleiche Ergebnis; Hinweise auf ein Abfangprodukt konnten dem MS und dem ^1H -NMR-Spektrum nicht entnommen werden.

c) Wenn man nach Vorschrift a) verfuhr und 146.1 mg (0.746 mmol) frisch destilliertes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zusetzte, erhielt man ebenfalls nur Polymeres. Die Analyse des Rohmaterials (IR, MS) lieferte keinen Hinweis auf das Vorliegen eines neuen Komplexes.

5. 119 und Thiophenol: 9,10-Dihydro-9,10-[3,5-(3-Phenylthio)-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptano]anthracen (154)

120 mg (0.45 mmol) 119 wurden in wenig wasserfreiem Benzol gelöst und mit 55.1 mg (0.50 mmol) Thiophenol versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur verdünnte man mit Ether, schüttelte mit 20 ml 2 N NaOH, trocknete über MgSO_4 und entfernte die Lösungs-

mittel. Das Rohprodukt wurde aus *n*-Pentan/Ether (2:1) umkristallisiert. Man gewann 45.0 mg (26 %) 154 vom Schmp. 170-171 °C. Im ¹H-NMR-Versuch in C₆D₆ war die Ausbeute nach 45 min quantitativ.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.45-0.72 (breites m, 1 H), 0.95-1.20 (breites m, 4 H), 1.98-2.46 (breites m, 2 H), 3.80 (d, J = 9 Hz, 1 H), 4.53 (s, 1 H), 6.80-7.25 (m, 8 arom. H).

MS (70 eV): m/e = 378 (30 % M⁺), 268 (14 %), 178 (100 %).

C₂₇H₂₂S Ber. 378.14422 Gef. 378.151 (MS)

C₂₇H₂₂S (378.54) Ber. C 85.67 H 5.86

Gef. C 86.15 H 5.75

6. 1,6-exo-14-Aza-3,4-benzo-2,5,14-trimethyl-pentacyclo-[6.3.2.1^{2,5}.0^{1,9}-exo.0^{6,12}]-tetradeca-6-10-dien-10,11-dicarbonsäure-dimethylester (164) (141 und Acetylendicarbonsäure-dimethylester)

Man legte unter Eiskühlung 0.555 g (2.23 mmol) 141 in 10 ml wasserfreiem Benzol vor und tropfte im N₂-Gegenstrom 0.316 g (2.23 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml Benzol zu. Nach 3-stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde durch Tieftemperaturkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Chromatographische Methoden (DC) blieben erfolglos. Das Material polymerisierte leicht; die Verbrennungsanalyse zeigte zu niedrige Werte. Die Umsetzung erfolgte im NMR-Versuch quantitativ.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.21 (m, 2 H, 13-H₂), 1.33, 1.48 (2 s, jeweils 3 H, 2-CH₃, 5-CH₃), 1.85 (s, 3 H, 14-CH₃), 2.14 (m, 1 H), 2.37 (m, 1 H), 3.30, 3.47 (2 s, jeweils 3 H, OCH₃), 4.29 (m, 1 H), 4.89 (m, 1 H), 6.91 (m, 4 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.72 (q, 5-CH₃), 20.66 (q, 2-CH₃), 31.20 (q, 14-CH₃), 33.32 (t, C-13), 41.89 (d, C-8), 46.77 (d, C-12), 51.73 (q, OCH₃), 51.95 (q, OCH₃), 54.01

(d, C-9), 65.67 (s, C-1), 69.82 (s, C-5), 71.66 (s, C-2), 118.94, 123.06, 125.73, 126.03 (4 d, arom. C), 136.45 (d, C-7), 143.51 (s, C-6), 146.51, 148.93 (2 s, C-3, C-4), 154.75, 155.72 (2 s, C-10, C-11), 161.80, 163.08 (2 s, C=O).

MS (18 eV): m/e = 391 (schwach, M⁺).

C₂₄H₂₅N₃O₄ (391.47) Ber. C 73.64 H 6.44
Gef. C 71.23 H 6.01

7. 1,6-exo-10,11,14-Triaza-3,4-benzo-2,5,14-trimethyl-pentacyclo[6.3.2.1^{2,5}.0^{1,9}-exo.0^{6,12}]-tetradec-6-en-10,11-dicarbon-säure-diethylester (165) (141 und Azodicarbonsäure-diethylester)

Man löste 0.249 g (1.00 mmol) 141 in 5 ml wasserfreiem Benzol und gab unter Eiskühlung im N₂-Gegenstrom 0.174 g (1.00 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester in 5 ml Benzol zu. Nach 3 h bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vak. und charakterisierte den öligen Rückstand, der im ¹H-NMR-Spektrum keine Verunreinigungen zeigte, durch die unten angegebenen Daten. Eine Reinigung des Produkts durch Kristallisation gelang nicht.

Die Umsetzung erfolgte im NMR-Versuch spontan unter leichter Wärmeentwicklung und praktisch quantitativ.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.97, 1.00 (2 t, J = 7 Hz, je 3 H, jeweils CH₂CH₃), 1.30 (m, 1 H), 1.41, 1.67 (2 s, je 3 H, 2-CH₃, 5-CH₃), 1.78 (m, 1 H), 1.86 (s, 3 H, 14-CH₃), 2.82 (m, 1 H), 3.32 (m, 1 H), 4.03, 4.04 (2 q, J = 7 Hz, je 2 H, jeweils CH₂CH₃), 4.55 (m, 1 H), 4.84 (m, 1 H), 6.75 (m, 4 arom. H).

MS (18 eV): m/e = 423 (schwach, M⁺).

XVI. Verschiedenes

1. Konkurrenzversuche zum Nachweis des 1,7-Dehydroquadricyclans (15)

1.1. Allgemeine Vorschrift

Man legte in einem Dreihalskolben eine Lösung von je 15.0 mmol der beiden Abfänger in THF vor und tropfte bei 50-60 °C (Bad) aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig 1.90 g (15.0 mmol) 14 in 10 ml THF und 25.0 mmol LDA (S. 120) in THF zu. Nach 2 h ließ man abkühlen, hielt die Mischung noch 3 h bei Raumtemp. und arbeitete unter N₂-Atmosphäre auf: Man gab unter Eiskühlung 50 ml 2 N NaOH zu, goß in 50 ml Ether, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit je 40 ml Ether und trocknete die organischen Extrakte über MgSO₄. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurden die Rohprodukte ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

1.2. Ergebnisse

Man setzte jeweils 2.67 g (15.0 mmol) Anthracen, 3.12 g (15.0 mmol) 9-Methoxyanthracen, 1.44 g (15.0 mmol) 2,5-Dimethylfuran oder 2.39 g (15.0 mmol) 1,2,3-Trimethylisoindol ein.

a) Anthracen/1,2,3-Trimethylisoindol: Der Anteil des Anthracen-Addukts 119 lag unter 5 %.

b) Anthracen/2,5-Dimethylfuran: Das Verhältnis der Addukte 119 und 124 betrug etwa 1.2:1.

c) Anthracen/9-Methoxyanthracen: Polymeres Material verhinderte eine zuverlässige Integration.

d) 9-Methoxyanthracen/2,5-Dimethylfuran: Aufgrund der polymeren Anteile war keine Integration möglich.

e) 9-Methoxyanthracen/1,2,3-Trimethylisoindol: 141 entstand im großen Überschuß; die Signale waren von polymerem Material teilweise verdeckt.

f) 2,5-Dimethylfuran/1,2,3-Trimethylisoindol: 124 entstand zu weniger als 5 %.

2. 1-Chlorquadricyclan und K-O-t-Bu

Ein typischer Versuch sei herausgegriffen:

Zu 22.24 g (200 mmol) K-O-t-Bu in 100 ml wasserfreiem DMSO wurden im N₂-Gegnstrom unter kräftigem magnetischem Rühren 2.88 g (30.0 mmol) Dimethylfuran gegeben. Nach dem Zutropfen von 2.53 g (20.0 mmol) 14 in 20 ml DMSO rührte man noch 2 d bei Raumtemp. Dann versetzte man das Reaktionsgemisch mit 100 ml Ether und 150 ml dest. Wasser. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und noch dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden fünfmal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Entfernen der Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne wurde bei der destillativen Aufarbeitung 14 zurückgewonnen. Hinweise auf ein Abfangprodukt ergaben sich nicht.

3. Eliminierungsversuche aus 2-Chlornorbornadien

3.1. 2-Chlornorbornadien und LTMP in Gegenwart von Anthracen

Man tropfte 71.0 mmol LTMP und 4.20 g (33.3 mmol) 66f in jeweils 30 ml wasserfreiem THF aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig während 20 min in eine schwach unter Rückfluß siedende Suspension von 5.60 g (31.5 mmol) Anthracen in 30 ml THF. Nach weiteren 30 min bei 60 °C ließ man abkühlen und arbeitete unter N₂-Atmosphäre auf: Man gab 100 ml dest. Wasser und 100 ml Ether zu, trennte die Phasen, etherte die wäßrige noch zweimal aus und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über MgSO₄. Man entfernte die Lösungsmittel, 2.35 g (56 %) 66f und die übrigen flüchtigen Bestandteile im Vak. Das Rohmaterial enthielt nach dem ¹H-NMR-Spektrum 9,10-Dihydro-9,10(2,3-bis-cyclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)anthracen (174) in einer Ausb. von 5-10 %; das MS zeigte den Molekülpeak bei m/e = 268 (18 %); Hauptbestandteil war Anthracen (m/e = 178 (100 %)). Man nahm in wenig Toluol auf, trennte nach Kühlen auf 0 °C den größten Teil des Anthracens ab und destillierte das Rohöl. Bei einer

Badtemp. von 100-140 °C und 0.001 Torr gingen 0.35 g eines Gemisches über, das neben Anthracen und 174 (etwa 1:1; Ausbeute an 174 etwa 2 %) auch polymere Anteile enthielt. Eine weitere Reinigung gelang nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.99 (m, 2 H, CH_2), 3.60 (breites m, 2 H, Norbornadien-Brückenköpfe), 4.39 (s, 2 H, 9-H, 10-H), 6.76 (m, 2 H, Olefin-H), 7.04 (m, 8 aromat. H).
MS (70 eV): m/e = 268 (M^+).

3.2. 2-Chlornorbornadien und LTMP in Gegenwart von Furan

Man tropfte unter magnetischem Rühren 75.0 mmol LTMP in 40 ml THF zu 3.16 g (25.0 mmol) 66f in 30 ml siedendem Furan (Badtemp. 45-50 °C), hielt den Ansatz noch 1 h bei dieser Temp., ließ dann abkühlen und gab je 50 ml Ether und dest. Wasser zu. Nach dem Abtrennen etherte man die wäßrige Phase noch dreimal aus und trocknete die vereinigten organischen Extrakte über MgSO_4 . Man entfernte die Lösungsmittel und nicht umgesetztes 66f und erhielt bei der Destillation bei 50 °C (Bad)/0.001 Torr 0.35 g (9 %) 2-(2'-Furano)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (139)

IR (CCl_4): 2950, 2925, 2855, 1580 (schwach), 1470.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.01 (m, 2 H), 3.43 (m, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 6.13 (d mit Feinstruktur, J = 2 Hz, 2 H), 6.69 (m, 2 H), 6.81 (m, 1 H), 7.15 (m, 1 H).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.07 (t, J = 1.6 Hz, 2 H, 7- H_2), 3.74 (breites m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.30 (m, 2 H), 6.76 (t-ähnliches m, J = 2 Hz, 3 H), 7.32 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 50.57, 51.34 (2 d, C-1, C-4), 72.11 (t, C-7), 105.32 (d, C-3'), 110.96 (d, C-4'), 133.53 (d), 139.35 (s, C-2'), 141.21 (d), 141.89 (d), 143.48 (d), 145.98 (s, C-2).

MS (70 eV): m/e = 158 (81 %, M^+), 129 (87 %), 128 (57 %), 115 (34 %), 92 (100 %), 66 (52 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. 158.07316 Gef. 158.073 (MS)

4. Bicyclo[2.2.1]heptan (176) aus Quadricyclan

Man löste unter Eiskühlung 0.97 g (140 mmol) Lithium in 75 ml wasserfreiem Ethylendiamin und tropfte unter magnetischem Rühren bei Raumtemp. 1.00 g (10.8 mmol) 12 in 10 ml wasserfreiem Ether zu. Unter guter Kühlung versetzte man nach 15 h mit 80 ml dest. Wasser, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase mit viermal 30 ml n-Pentan, wusch die vereinigten organischen Auszüge mit zweimal 40 ml 2 N HCl und 40 ml 2 N NaOH und trocknete über Na_2SO_4 . Man erhielt nach Entfernen der Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne und Destillation aus dem Mikrokölbchen bei 75 °C (Bad)/100 Torr 0.92 g (89 %) Norbornan (176), das durch folgende Daten charakterisiert wurde:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95-1.59 (mehrere m mit Maxima bei 1.20 und 1.39, 10 H), 2.19 (m, 2 H) (lit. ^{307,308}: δ = 1.20, 2.20 (mit Abbildung ³⁰⁷)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 29.77 (t, C-2, C-3, C-5, C-6), 36.41 (d, C-1, C-4), 38.44 (t, C-7).

MS (70 eV): m/e = 96 (M^+).

Anhang

1. PE-Spektren einiger Quadricyclane

PE-Spektren einiger von uns synthetisierter Quadricyclane wurden im Arbeitskreis von Prof.Dr.R.Gleiter aufgenommen (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg). Die jeweils ersten Ionisationspotentiale sind in Tab. 11 angegeben.

Tab. 11: PE-Spektren substituierter Quadricyclane

	Substituent	1. IP (eV)
<u>14</u>	Cl	8.64
<u>41</u>	CH ₃	8.30
<u>53a</u>	Br	8.60
<u>53c</u>	Si(CH ₃) ₃	8.16
<u>54g</u>	SC ₂ H ₅	8.17 (8.57)

2. Röntgenstrukturanalyse des Anthracen-Addukts 119

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Prof.Dr.M.Van Meerssche, Dr.G.Germain und Dr.J.-P.Declercq durchgeführt (Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain).

119: a = 18.407 (19), b = 14.244 (5), c = 11.153 (10);
 β = 105.99 (7), Raumgruppe $P 2_1/n$, Z = 8. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN 77 gelöst und mit dem X-RAY-72-System für 1293 von 1459 Reflexen verfeinert bis R = 0.075 (Syntex Mo, $2 \theta_{\max} = 47^\circ$).

Werte wurden jeweils für zwei unabhängige Moleküle 1 und 2 bestimmt.

Bindungslängen:

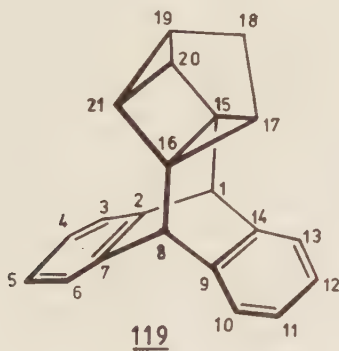
C 101 - C 102	1.536 (16)	C 201 - C 202	1.499 (17)
C 101 - C 114	1.538 (17)	C 201 - C 214	1.553 (18)
C 101 - C 115	1.518 (14)	C 201 - C 215	1.520 (18)
C 102 - C 103	1.421 (18)	C 202 - C 203	1.382 (19)
C 102 - C 107	1.416 (17)	C 202 - C 207	1.402 (17)
C 103 - C 104	1.418 (19)	C 203 - C 204	1.416 (20)
C 104 - C 105	1.381 (21)	C 204 - C 205	1.405 (19)
C 105 - C 106	1.387 (20)	C 205 - C 206	1.410 (19)
C 106 - C 107	1.415 (19)	C 206 - C 207	1.353 (17)
C 107 - C 108	1.520 (17)	C 207 - C 208	1.564 (18)
C 108 - C 109	1.499 (17)	C 208 - C 209	1.508 (17)
C 108 - C 116	1.541 (17)	C 208 - C 216	1.491 (18)
C 109 - C 110	1.391 (17)	C 209 - C 210	1.363 (18)
C 109 - C 114	1.390 (16)	C 209 - C 214	1.421 (18)
C 110 - C 111	1.403 (20)	C 210 - C 211	1.408 (21)
C 111 - C 112	1.378 (21)	C 211 - C 212	1.405 (22)
C 112 - C 113	1.420 (21)	C 212 - C 213	1.405 (19)
C 113 - C 114	1.414 (19)	C 213 - C 214	1.386 (18)
C 115 - C 116	1.553 (16)	C 215 - C 216	1.544 (17)
C 115 - C 117	1.541 (17)	C 215 - C 217	1.499 (18)
C 115 - C 120	1.530 (18)	C 215 - C 220	1.552 (18)
C 116 - C 117	1.529 (18)	C 216 - C 217	1.533 (18)
C 116 - C 121	1.566 (18)	C 216 - C 221	1.569 (19)
C 117 - C 118	1.536 (19)	C 217 - C 218	1.505 (19)
C 118 - C 119	1.532 (20)	C 218 - C 219	1.543 (21)
C 119 - C 120	1.522 (19)	C 219 - C 220	1.513 (21)
C 119 - C 121	1.489 (20)	C 219 - C 221	1.521 (21)
C 120 - C 121	1.549 (18)	C 220 - C 221	1.552 (19)

Bindungswinkel:

C102 - C101 - C114	104.4 (09)	C202 - C201 - C214	105.7 (10)
C102 - C101 - C115	101.5 (08)	C202 - C201 - C215	106.7 (10)
C114 - C101 - C115	106.4 (09)	C214 - C201 - C215	105.7 (10)
C101 - C102 - C103	124.8 (10)	C201 - C202 - C203	125.5 (12)
C101 - C102 - C107	114.0 (10)	C201 - C202 - C207	115.2 (11)
C103 - C102 - C107	121.2 (11)	C203 - C202 - C207	119.3 (12)
C102 - C103 - C104	117.5 (12)	C202 - C203 - C204	120.2 (13)
C103 - C104 - C105	121.0 (13)	C203 - C204 - C205	119.0 (12)
C104 - C105 - C106	121.2 (13)	C204 - C205 - C206	119.9 (12)
C105 - C106 - C107	120.4 (12)	C205 - C206 - C207	119.7 (12)
C102 - C107 - C106	118.5 (11)	C202 - C207 - C106	121.9 (11)
C102 - C107 - C108	115.1 (11)	C202 - C207 - C208	111.9 (10)
C106 - C107 - C108	126.4 (11)	C206 - C207 - C208	126.2 (11)
C107 - C108 - C109	107.3 (10)	C207 - C208 - C209	105.4 (10)
C107 - C108 - C116	102.8 (10)	C207 - C208 - C216	105.7 (10)
C109 - C108 - C116	105.7 (10)	C209 - C208 - C216	108.0 (10)
C108 - C109 - C110	124.5 (11)	C208 - C209 - C210	128.5 (12)
C108 - C109 - C114	114.8 (10)	C208 - C209 - C214	112.9 (11)
C110 - C109 - C114	120.6 (11)	C210 - C209 - C214	118.5 (12)
C109 - C110 - C111	118.5 (12)	C209 - C210 - C211	115.4 (12)
C110 - C111 - C112	121.6 (13)	C210 - C211 - C212	123.4 (14)
C111 - C112 - C113	120.6 (13)	C211 - C212 - C213	116.1 (13)
C112 - C113 - C114	117.3 (12)	C212 - C213 - C214	120.8 (12)
C101 - C114 - C109	115.7 (10)	C201 - C214 - C209	113.4 (11)
C101 - C114 - C113	122.7 (11)	C201 - C214 - C213	125.0 (12)
C109 - C114 - C113	121.3 (12)	C209 - C214 - C213	121.6 (12)
C101 - C115 - C116	113.4 (09)	C201 - C215 - C216	109.6 (10)
C101 - C115 - C117	125.0 (10)	C201 - C215 - C217	128.3 (11)
C101 - C115 - C120	128.0 (10)	C201 - C215 - C220	125.4 (11)
C116 - C115 - C117	59.2 (08)	C216 - C215 - C217	60.5 (08)
C116 - C115 - C120	91.2 (09)	C216 - C215 - C120	91.4 (09)
C117 - C115 - C120	107.0 (10)	C217 - C215 - C220	106.0 (10)
C108 - C116 - C115	110.0 (10)	C208 - C216 - C215	112.5 (10)
C108 - C116 - C117	126.6 (10)	C208 - C216 - C217	128.4 (11)

C108 - C116 - C121	126.6 (10)	C208 - C216 - C221	126.3 (11)
C115 - C116 - C117	60.0 (08)	C215 - C216 - C217	58.3 (08)
C115 - C116 - C121	88.7 (09)	C215 - C216 - C221	89.0 (09)
C117 - C116 - C121	106.3 (10)	C217 - C216 - C221	105.0 (10)
C115 - C117 - C116	60.8 (08)	C215 - C217 - C216	61.2 (08)
C115 - C117 - C118	108.2 (10)	C215 - C217 - C218	109.9 (11)
C116 - C117 - C118	106.5 (10)	C216 - C217 - C218	110.6 (11)
C117 - C118 - C119	100.0 (11)	C217 - C218 - C219	98.4 (11)
C118 - C119 - C120	110.5 (11)	C218 - C219 - C220	109.8 (12)
C118 - C119 - C121	110.4 (11)	C218 - C219 - C221	111.9 (12)
C120 - C119 - C121	61.9 (09)	C220 - C219 - C221	61.5 (09)
C115 - C120 - C119	104.1 (10)	C215 - C220 - C219	103.0 (11)
C115 - C120 - C121	90.2 (10)	C215 - C220 - C221	89.3 (10)
C119 - C120 - C121	58.0 (09)	C219 - C220 - C221	59.5 (09)
C116 - C121 - C119	103.7 (11)	C216 - C221 - C219	103.0 (11)
C116 - C121 - C120	90.0 (10)	C216 - C221 - C220	90.4 (10)
C119 - C121 - C120	60.1 (09)	C219 - C221 - C220	59.0 (09)
C102 - C101 - H101	111 (7)	C112 - C111 - H111	104 (6)
C114 - C101 - H101	118 (7)	C111 - C112 - H112	115 (6)
C115 - C101 - H101	114 (7)	C113 - C112 - H112	123 (6)
C102 - C103 - H103	118 (7)	C112 - C113 - H113	116 (5)
C104 - C103 - H103	124 (7)	C114 - C113 - H113	126 (5)
C103 - C104 - H104	117 (7)	C115 - C117 - H117	132 (6)
C105 - C104 - H104	118 (7)	C116 - C117 - H117	114 (6)
C104 - C105 - H105	128 (6)	C118 - C117 - H117	118 (6)
C106 - C105 - H105	111 (6)	C117 - C118 - H1181	113 (6)
C105 - C106 - H106	122 (6)	C117 - C118 - H1182	108 (7)
C107 - C106 - H106	115 (6)	C119 - C118 - H1181	114 (6)
C107 - C108 - H108	109 (6)	C119 - C118 - H1182	111 (7)
C109 - C108 - H108	123 (6)	H1181 - C118 - H1182	111 (9)
C116 - C108 - H108	107 (6)	C118 - C119 - H119	120 (7)
C109 - C110 - H110	112 (7)	C120 - C119 - H119	122 (7)
C111 - C110 - H110	129 (7)	C121 - C119 - H119	119 (7)
C110 - C111 - H111	134 (6)	C115 - C120 - H120	129 (7)

C119 - C120 - H120	122 (7)	C119 - C121 - H121	117 (7)
C121 - C120 - H120	132 (7)	C120 - C121 - H121	128 (7)
C116 - C121 - H121	134 (7)		



Koordinaten:

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B11	B22	B33	B23	B13	B12
C101	7324 (7)	2766 (0)	1261 (10)	27	38	61	1	16	0
C102	6823 (6)	1943 (9)	1435 (10)	15	46	52	-12	7	-1
C103	6522 (7)	1248 (9)	519 (12)	25	39	83	-3	4	0
C104	6024 (7)	575 (9)	798 (14)	27	23	151	-27	9	-4
C105	5885 (7)	555(10)	1953 (15)	34	46	123	-7	22	-12
C106	6183 (7)	1225(10)	2843 (11)	26	33	64	7	3	7
C107	6654 (7)	1943 (8)	2599 (12)	38	14	49	12	6	-7
C108	7017 (6)	2732 (9)	3480 (10)	22	33	56	-5	14	-3
C109	7843 (6)	2732 (8)	3562 (10)	25	17	39	-4	11	6
C110	8419 (7)	2753 (9)	4672 (11)	35	16	65	11	4	-4
C111	9170 (8)	2770(10)	4610 (13)	34	40	89	-9	5	-9
C112	9344 (8)	2794(10)	3486 (14)	34	35	119	2	20	21
C113	8763 (7)	2779(10)	2345 (13)	26	32	83	21	7	13
C114	8009 (7)	2728 (9)	2419 (11)	23	24	58	1	6	5
C115	6853 (7)	3602 (8)	1440 (10)	24	26	35	13	0	-7

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B11	B22	B33	B23	B13	B12
C116	6691 (6)	3619 (9)	2734 (11)	18	35	39	-11	7	5
C117	7141 (7)	4416 (9)	2360 (12)	26	18	85	-8	0	-2
C118	6593 (8)	5249 (9)	1972 (12)	41	42	69	6	-1	-2
C119	5858 (7)	4712 (9)	1380 (12)	26	57	33	23	-6	24
C120	6023 (7)	3805(10)	781 (11)	30	44	59	-7	12	9
C121	5839 (7)	3814(11)	2055 (12)	17	62	95	2	9	9
C201	1875 (6)	10573 (9)	3356 (10)	23	26	57	4	5	-1
C202	1604 (6)	9727 (8)	2558 (11)	19	28	49	11	9	8
C203	1187 (8)	8998(10)	2848 (13)	36	31	102	4	15	-7
C204	966 (6)	8233 (9)	2016 (13)	15	34	115	-5	7	-1
C205	1165 (7)	8237(10)	887 (12)	29	26	80	-11	-1	-1
C206	1586 (7)	8992 (9)	605 (11)	22	19	68	3	1	-3
C207	1807 (7)	9699 (8)	1436 (11)	24	26	44	6	3	-1
C208	2272 (6)	10585 (9)	1269 (11)	25	25	76	5	16	-1
C209	2947 (6)	10604 (9)	2400 (11)	18	30	71	3	10	10
C210	3694 (7)	10636 (9)	2448 (12)	23	38	72	4	9	9
C211	4239 (7)	10668(10)	3614 (16)	19	45	136	16	14	-4
C212	4057 (7)	10638(10)	4757 (15)	24	34	125	-7	13	-1
C213	3283 (7)	10623 (9)	4685 (11)	28	24	64	-1	6	9
C214	2742 (7)	10615 (9)	3540 (13)	24	21	114	-10	4	6
C215	1552 (7)	11427 (9)	2573 (11)	30	38	26	7	11	4
C216	1785 (6)	11408 (9)	1345 (11)	19	40	54	-20	4	1
C217	1968 (7)	12247 (9)	2238 (11)	28	34	75	17	15	0
C218	1428 (8)	13043(10)	1762 (13)	36	31	99	7	9	9
C219	723 (8)	12458(11)	1116 (14)	35	41	87	17	-11	18
C220	709 (7)	11568(10)	1849 (12)	14	43	92	-21	-11	6
C221	933 (8)	11537(10)	606 (13)	38	44	65	0	11	2

Atom	X/A	X/B	X/C	B
H101	7416 (58)	2739 (76)	483 (97)	3.5
H103	6663 (61)	1267 (76)	-257 (96)	3.5
H104	5955 (58)	4 (80)	320 (101)	3.5
H105	5525 (56)	16 (79)	2316 (98)	3.5

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B
H106	6202 (60)	1135 (78)	3781 (98)	3.5
H108	6802 (60)	2709 (77)	4297 (99)	3.5
H110	8226 (59)	2751 (76)	5390 (99)	3.5
H111	9716 (57)	2834 (75)	2597 (95)	3.5
H112	9878 (57)	2696 (78)	3537 (96)	3.5
H113	8964 (58)	2712 (78)	1416 (96)	3.5
H117	7642 (57)	4538 (75)	2969 (101)	3.5
H1181	6752 (57)	5712 (81)	1354 (98)	3.5
H1182	6565 (57)	5530 (78)	2645 (98)	3.5
H119	5435 (56)	5027 (80)	1075 (98)	3.5
H120	5758 (57)	3638 (75)	28 (98)	3.5
H121	5401 (58)	3659 (74)	2214 (99)	3.5
H201	8229 (58)	-500 (74)	-4261 (97)	3.5
H203	8987 (58)	951 (77)	-3488 (97)	3.5
H204	9460 (58)	2251 (76)	-2212 (95)	3.5
H205	9147 (58)	2238 (78)	-324 (98)	3.5
H206	8316 (60)	998 (76)	102 (94)	3.5
H208	7525 (57)	-471 (76)	-614 (94)	3.5
H210	6176 (55)	-595 (79)	-1684 (97)	3.5
H211	5266 (57)	-866 (79)	-3570 (96)	3.5
H212	5464 (59)	-663 (75)	-5547 (96)	3.5
H213	6801 (57)	-641 (74)	-5309 (95)	3.5
H217	7431 (58)	-2379 (76)	-2541 (94)	3.5
H2181	8460 (62)	-3535 (76)	-1055 (99)	3.5
H2182	8520 (57)	-3407 (77)	-2511 (98)	3.5
H219	9512 (56)	-2979 (80)	-907 (94)	3.5
H220	9871 (59)	-1261 (75)	-1995 (94)	3.5
H221	9273 (57)	-1248 (77)	247 (96)	3.5

Zusammenfassung

1. Quadricyclan kann mit BuLi/K-O-t-Bu oder mit dem BuLi-TMEDA-Komplex in 1-Stellung metalliert werden. Mit einem großen Basenüberschuß ist die Darstellung des 1,6-Dilithio-Derivats möglich. Norbornadien geht mit Alkylolithium-Verbindungen Additionsreaktionen ein.
2. Über 1-Quadricyclyllithium lassen sich 1-substituierte Quadricyclane darstellen: Carbonylverbindungen liefern 1-Quadricyclylcarbinole; die Umsetzung mit Elektrophilen stellt einen einfachen Zugang zu zahlreichen Quadricyclan-Derivaten dar.
3. Bei der Umsetzung von 1-Chlorquadricyclan mit Alkyl- oder Aryllithiumbasen vollziehen sich nukleophile Austauschreaktionen. Substitutionsreaktionen sind auch mit Heteronukleophilen möglich. Durch Umsetzung von 1-Quadricyclyllithium mit 1-Chlorquadricyclan oder durch oxidative Kupplung von 1-Quadricyclyllithium sind die beiden diastereomeren Bi-2,2'-norbornadienyle zugänglich.
4. Die 1-substituierten Quadricyclane lassen sich thermisch oder katalysiert in die entsprechenden 2-substituierten Norbornadiene umwandeln. 1-Quadricyclyllithium und 1-Chlorquadricyclan werden dadurch brauchbare Synthone für diese Verbindungen. Die 2-substituierten Norbornadiene können durch 4-Nitrophenylazid-Addukte zusätzlich charakterisiert werden.
5. 1-Chlorquadricyclan reagiert mit Thiolaten nur in Gegenwart starker, nicht nukleophiler Basen wie LDA oder LTMP zu den entsprechenden 1-Quadricyclyl-thioethern. Dieser Befund zeigt, daß bei der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan eine durch eine starke Base generierte Zwischenstufe durchlaufen wird.

6. Die Umsetzung von 1-Chlorquadricyclan mit BuLi liefert nach Zugabe von Methylbromid 1-n-Butyl-5-methyl- und 1-n-Butyl-7-methylquadricyclan. Die Zugabe von D₂O zum Reaktionsgemisch ergibt die entsprechend deuterierten Verbindungen. Das Ergebnis läßt sich nur so erklären, daß bei der nukleophilen Substitution an 1-Chlorquadricyclan 1,7-Dehydroquadricyclan und in untergeordnetem Maße 1,5-Dehydroquadricyclan durchlaufen werden.
7. Die nukleophile Substitution an optisch aktivem 1-Chlorquadricyclan mit Lithiumdimethylamid vollzieht sich unter fast vollständiger Racemisierung. Das Ergebnis läßt sich nur mit den symmetrischen Zwischenstufen 1,7-Dehydroquadricyclan oder 1,5-Dehydroquadricyclan zwanglos deuten.
8. Erfolgreiche Diels-Alder-Abfangexperimente des 1,7-Dehydroquadricyclans mit Anthracen, 9-Methoxyanthracen, Furan, 2,5-Dimethylfuran und 1,2,3-Trimethylisindol liefern weitere überzeugende Argumente für das Auftreten dieser Zwischenstufe. Die Adduktbildung eröffnet überdies einen leichten Zugang zu [4.2.1]- und [3.2.1]Propellanen.
9. Das Anthracen-Addukt des 1,7-Dehydroquadricyclans reagiert mit Thiophenol unter Öffnung der zentralen Propellan-Bindung.
10. Elektronenarme Olefine wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagieren mit den Propellanen unter Öffnung der Zentralbindung und der gegenüberliegenden C-C-Bindung des Quadricyclanteils und bilden gespannte trans-Cycloolefine.
11. Bei der Umsetzung von 2-Chlornorbornadien mit starken, nicht nukleophilen Basen ergaben sich Hinweise auf das intermediäre Auftreten von Norbornenin. Die Befunde reichen allerdings zur Etablierung dieser Zwischenstufe nicht aus.

Literaturverzeichnis

1. G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85, 2022 (1963).
2. L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 96, 203 (1974).
3. L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 96, 224 (1974).
4. G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
5. G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtel, J.Am.Chem.Soc. 99, 5183 (1977).
6. G.Szeimies, J.Harnisch und K.-H.Stadler, Tetrahedron Lett. 1978, 243.
7. J.Harnisch, H.Legner, U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
8. H.-G.Zoch, E.Kinzel und G.Szeimies, Chem.Ber. 114, 968 (1981).
9. U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 100, 3966 (1978).
10. U.Szeimies-Seebach, J.Harnisch, G.Szeimies, M.Van Meerssche, G.Germain und J.-P.Declercq, Angew.Chem. 90, 904 (1978).
11. U.Szeimies-Seebach, G.Szeimies, M.Van Meerssche, G.Germain und J.-P.Declercq, Nouv.J.Chim. 3, 357 (1979).
12. H.-G.Zoch, A.-D.Schlüter und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1981, 3835.
13. U.Szeimies-Seebach, A.Schöffner, R.Römer und G.Szeimies, Chem.Ber. 114, 1767 (1981).
14. U.Szeimies-Seebach, Dissertation, Univ. München 1980.
15. R.Römer, Dissertation, Univ. München (in Vorbereitung).
16. W.J.Hehre und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 97, 6941 (1975).
17. H.U.Wagner, G.Szeimies, J.Chandrasekhar, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople und J.S.Binkley, J.Am.Chem.Soc. 100, 1210 (1978).
18. P.G.Gassman und K.T.Mansfield, J.Org.Chem. 32, 915 (1967).
19. C.D.Smith, Org.Synth. 51, 133 (1971).
20. P.G.Gassman und K.T.Mansfield, Org.Synth., Coll.Vol. 5, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1973, S.96.

21. J.B.Stothers, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1972, gibt 179 Hz an.
22. M.Christl, Chem.Ber. 108, 2781 (1975).
23. F.W.Wehrli und T.Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, 2.Aufl., S.52, Heyden, London, Philadelphia und Rheine 1978.
24. E.W.Della, P.T.Hine und H.K.Patney, J.Org.Chem. 42, 2940 (1977).
25. S.J.Cristol und R.L.Snell, J.Am.Chem.Soc. 76, 5000 (1954).
26. S.J.Cristol und R.L.Snell, J.Am.Chem.Soc. 80, 1950 (1958).
27. H.K.Hall, Jr., C.D.Smith und J.H.Bald, J.Am.Chem.Soc. 95, 3197 (1973).
28. R.Noyori, I.Umeda, H.Kawauchi und H.Takaya, J.Am.Chem.Soc. 97, 812 (1975).
29. D.S.Kabakoff, J.-C.G.Bünzli, J.F.M.Oth, W.B.Hammond und J.A.Berson, J.Am.Chem.Soc. 97, 1510 (1975).
30. I.Sasaki, K.Kanematsu, I.Ando und O.Yamashita, J.Am.Chem.Soc. 99, 871 (1977).
31. H.Hogeveen und B.J.Nusse, J.Am.Chem.Soc. 100, 3110 (1978).
32. Y.Sugiyama, T.Kawamura und T.Yonezawa, J.Am.Chem.Soc. 100, 6525 (1978).
33. G.S.Hammond, N.J.Turro und A.Fischer, J.Am.Chem.Soc. 83, 4674 (1961).
34. W.G.Dauben und R.L.Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961).
35. R.M.Moriarty, J.Org.Chem. 28, 2385 (1963).
36. Holz und Sondkuhl, unveröffentlicht (1935) ³⁷.
37. M.Lipp, Chem.Ber. 74, 1 (1941).
38. T.Hasselstrom und E.M.Falasco, Abstracts of Papers, 125th Meeting of the Am.Chem.Soc., Kansas City, Missouri, March, 1954, S.39-N.
39. S.J.Cristol, J.K.Harrington und M.S.Singer, J.Am.Chem.Soc. 88, 1529 (1966).
40. G.Kaupp und H.Prinzbach, Helv.Chim.Acta 52, 956 (1969).
41. G.F.Koser, P.R.Pappas und S.H.Yu, Tetrahedron Lett. 1973, 4943.
42. G.F.Koser und S.H.Yu, J.Org.Chem. 38, 1755 (1973).

43. A.R.Brember, A.A.Gorman und J.B.Sheridan, Tetrahedron Lett. 1973, 481.
44. G.Kempter, D.Heilmann und M.Muehlstaedt, J.Prakt.Chem. 314, 543 (1972).
45. G.W.Klump, M.Kool, M.Schakel, R.F.Schmitz und C.Boutkan, J.Am.Chem.Soc. 101, 7065 (1979).
46. G.Wittig und E.Hahn, Angew.Chem. 72, 781 (1960).
47. H.Koch und W.Haaf, Liebigs Ann.Chem. 638, 111 (1960).
48. G.Wittig und J.Otten, Tetrahedron Lett. 1963, 601.
49. A.Streitwieser, Jr., und R.A.Caldwell, J.Org.Chem. 27, 3360 (1962).
50. M.J.Maskornick, Tetrahedron Lett. 1972, 1797.
51. G.Klump, Dissertation, Univ. Heidelberg 1962.
52. L.H.Shepherd, Jr., US-Pat. 3 810 949 (14. Mai 1974) [Chem. Abstr. 81, P 63 761s (1974)].
53. L.H.Shepherd, Jr., US-Pat. 4 002 691 (11. Jan. 1977) [Chem. Abstr. 87, P 5 514 b (1977)].
54. J.M.Mallan und R.L.Bebb, Chem.Rev. 69, 693 (1969).
55. K.Tori, R.Muneyuki und H.Tanida, Can.J.Chem. 41, 3142 (1963).
56. K.Tori, I.Tsushima, H.Tanida, K.Kushida und S.Sato, Org. Magn.Reson. 6, 324 (1974).
57. M.A.Finnegan und R.S.Mc Nees, J.Org.Chem. 29, 3234 (1964).
58. J.Hartmann und M.Schlosser, Helv.Chim.Acta 59, 453 (1976).
59. M.Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer, Berlin 1973.
60. A.H.Veefkind, F.Bickelhaupt, G.W.Klump und J.v.d.Schaaf, Chem.Comm. 1971, 722.
61. M.Kool und G.W.Klump, Tetrahedron Lett. 1978, 1873.
62. H.Gilman und J.W.Morton, Org.React. 8, 258 (1954).
63. D.A.Shirley, J.R.Johnson, Jr., und J.D.Hendrix, J.Organomet. Chem. 11, 209 (1968).
64. H.O.House, I.M.Bare und W.E.Hanners, J.Org.Chem. 34, 2209 (1969).
65. A.C.Ranada, R.S.Mali, R.S.Bhide und S.R.Mehta, Synthesis 1976, 123.

66. D.W.Slocum und C.A.Jennings, J.Org.Chem. 41, 3653 (1976).
67. S.v.Norman, Diplomarbeit, Univ. München 1981.
68. D.Thoennes und E.Weiss, Chem.Ber. 111, 3157 (1978).
69. L.M.Seitz und S.D.Hall, J.Organomet.Chem. 15, P7 (1968).
70. S.Bywater, P.Lachance und D.J.Worsfold, J.Phys.Chem. 79, 2148 (1975).
71. G.Köbrich, Chem.Ber. 92, 2981 (1959).
72. G.Köbrich und H.Büttner, Tetrahedron 25, 883 (1969).
73. L.Fieser und M.Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. I, S.1180, J.Wiley and Sons, New York, London, Sydney 1967.
74. H.Gilman und W.F.Moore, J.Am.Chem.Soc. 62, 1843 (1940).
75. G.M.Whitesides, W.F.Fischer, S.San Filippo, R.W.Bashe und H.O.House, J.Am.Chem.Soc. 91, 4871 (1969).
76. a) R.L.Gay, T.F.Crimmins und C.R.Hauser, Chem.Ind.(London) 1966, 1635.
b) W.H.Glaze und C.M.Selman, J.Org.Chem. 33, 1987 (1968).
77. A.Schönberg, A.Stephenson, H.Kaltschmitt, E.Petersen und H.Schulten, Chem.Ber. 66, 237 (1937).
78. B.J.Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, S.260, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig 1974.
79. M.D.Rausch und D.J.Ciappenelli, J.Organomet.Chem. 10, 127 (1967).
80. M.Schlosser, J.Organomet.Chem. 8, 9 (1967).
81. C.D.Broadus, J.Org.Chem. 35, 10 (1970).
82. H.-G.Zoch, Diplomarbeit, Univ. München 1979.
83. H.-G.Zoch, Univ. München, unveröffentlicht.
84. G.Eglinton und W.Mc Crae, Adv.Org.Chem. 4, 225 (1963).
85. F.Bohlmann, H.Schonowsky, E.Inhoffen und G.Grau, Chem.Ber. 97, 794 (1964).
86. G.M.Whitesides, J.San Filippo, Jr., C.P.Casey und E.J.Panek, J.Am.Chem.Soc. 89, 5302 (1967).
87. G.B.Kauffmann und L.A.Teter, Inorg.Synth. 7, 9 (1963).
88. R.Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907.
89. H.Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173.

90. R.Hoffmann und W.D.Stohrer, J.Am.Chem.Soc. 93, 6941 (1971).
91. D.W.Rogers, L.S.Choi, R.S.Girellini, T.J.Holmes und N.L.Alinger, J.Phys.Chem. 84, 1810 (1980).
92. G.T.Genaux, F.Kern und W.D.Walters, J.Am.Chem.Soc. 75, 6196 (1953).
93. S.W.Benson, Thermochemical Kinetics, J.Wiley and Sons, New York, Sydney, Toronto 1968, S.85.
94. R.B.Woodward und R.Hoffman, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
95. H.Prinzbach und J.Rivier, Tetrahedron Lett. 1967, 3713.
96. N.J.Turro, W.R.Cherry, M.F.Mirbach und M.J.Mirbach, J.Am.Chem.Soc. 99, 7388 (1977).
97. R.K.Lustgarten und H.G.Richey, Jr., J.Am.Chem.Soc. 96, 6393 (1974).
98. Aldrich, EGA-Chemie.
99. L.A.Paquette und M.J.Broadhurst, J.Org.Chem. 38, 1893 (1973).
100. R.W.Hoffmann, H.Kurz, M.T.Reetz und R.Schuettler, Chem.Ber. 108, 109 (1975).
101. R.W.Hoffmann und J.Becherer, Tetrahedron 34, 1187 (1978).
102. R.W.Hoffmann, R.Schuettler und J.H.Loof, Chem.Ber. 110, 3410 (1977).
103. P.G.Gassman und J.J.Talley, J.Am.Chem.Soc. 102, 4138 (1980).
104. H.Hogeveen und H.C.Volger, J.Am.Chem.Soc. 89, 2486 (1967).
105. H.Hogeveen und H.C.Volger, Chem.Comm. 1967, 1133.
106. B.C.Menon und R.E.Pincock, Can.J.Chem. 47, 3327 (1969).
107. J.Manassen, J.Catal. 18, 38 (1970).
108. L.Cassar und J.Halpern, J.Chem.Soc. D, 1970, 1082.
109. A.Bruggink und H.Hogeveen, Tetrahedron Lett. 1972, 4961.
110. H.Hogeveen und B.J.Nusse, Tetrahedron Lett. 1973, 3667.
111. H.Hogeveen und B.J.Nusse, Tetrahedron Lett. 1974, 159.
112. M.J.Chen und H.M.Feder, Inorg.Chem. 18, 1864 (1979).
113. P.G.Gassman und J.A.Nikora, J.Organomet.Chem. 92, 81 (1975).
114. A.J.Lee Hanlan, R.C.Ugolic, J.G.Fulcher, S.Togashi, A.B.Bocarsly und J.A.Gladysz, Inorg.Chem. 19, 1543 (1980).
115. K.C.Bishop, Chem.Rev. 76, 461 (1976).
116. P.G.Gassman und D.S.Patton, J.Am.Chem.Soc. 90, 7276 (1968).

117. G.F.Koser und J.N.Faircloth, J.Org.Chem. 41, 583 (1976).
118. S.F.Nelsen, J.P.Gillespie, P.J.Hintz und E.D.Seppanen, J.Am.Chem.Soc. 95, 8380 (1973).
119. R.Noyori, I.Umeda, H.Kawauchi und H.Takaya, J.Am.Chem.Soc. 97, 812 (1975).
120. R.B.King und S.Ikai, Inorg.Chem. 18, 949 (1979).
121. S.Ikai, Dissertation, Univ. Georgia, Athens 1978.
122. H.D.Wilson, J.E.Hildebrand und R.G.Rinker, J.Catal. 55, 116 (1978).
123. M.J.Chen und H.M.Feder, J.Catal. 55, 105 (1978).
124. R.B.King und S.Ikai, J.Mol.Catal. 4, 361 (1978).
125. I.K.Hall und P.R.Story, J.Am.Chem.Soc. 89, 6759 (1967).
126. C.K.Alden und D.I.Davies, J.Chem.Soc. C 1967, 2007.
127. E.W.Abel, M.A.Bennett und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1959, 3178.
128. A.W.Mc Culloch, A.G.Mc Innes, D.G.Smith und J.A.Walter, Can.J.Chem. 54, 2013 (1976).
129. A.A.Petrov, Zh.Obshch.Khim. 24, 2136 (1954).
130. R.W.Adams und D.J.Trecker, Tetrahedron 28, 2361 (1972).
131. Universal Oil Products Co. (Erf. L.Schmerling), US-Pat. 2 905 725 (22. Sept. 1959) [Chem.Abstr. 54, P 2214h (1960)].
132. D.I.Davies, J.Chem.Soc. 1960, 3669.
133. Universal Oil Products Co. (Erf. L.Schmerling), US-Pat. 3 090 817 (21. Mai 1963) [Chem.Abstr. 59, 11294c (1963)].
134. C.S.Kraihanzel und M.L.Losee, J.Org.Chem 33, 1983 (1968).
135. A.P.Davis und G.H.Whitham, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1980, 639.
136. K.Alder, H.Wirtz und H.Koppelberg, Liebigs Ann.Chem. 601, 138 (1956).
137. K.Alder, R.Hartmann und W.Roth, Liebigs Ann.Chem. 613, 6 (1958).
138. Shell Development Co. (Erf. J.Hyman, F.Freireich und R.E.Lidov), US-Pat. 2 875 256 (24. Feb. 1959) [Chem.Abstr. 53, P 13082e (1959)].
139. C.W.Jefford und C.G.Rimbault, J.Org.Chem. 43, 1908 (1978).

140. D.A.Lightner, J.K.Gawronski und T.D.Bouman, J.Am.Chem.Soc. 102, 5749 (1980).
141. O.Baumgärtel, Diplomarbeit, Univ. München 1978.
142. C.W.Jefford, U.Burger, W.Broeckx und J.C.E.Gehret, Tetrahedron Lett 1973, 5187.
143. R.Huisgen, L.Möbius, G.Müller, H.Stangl, G.Szeimies und J.M.Vernon, Chem.Ber. 98, 3992 (1965).
144. W.E.Parham, W.T.Hunter, R.Hanson und T.Lahr, J.Am.Chem.Soc. 74, 5646 (1952).
145. S.Mc Lean und D.M.Findley, Tetrahedron Lett 1969, 2219.
146. B.Halton und A.D.Woolhouse, Austr.J.Chem. 26, 619 (1973).
147. G.Bieri, F.Burger, E.Heilbronner und J.P.Maier, Helv.Chim. Acta 60, 2213 (1977).
148. J.B.Grutzner, M.Jantelat, J.B.Dence, R.A.Smith und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 92, 7107 (1970).
149. E.Breitmaier und W.Voelter, ¹³C-NMR Spectroscopy, 2. Aufl., S. 140, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
150. R.W.Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Academic Press, Weinheim, New York, London 1967.
151. P.G.Gassman und J.J.Valcho, J.Am.Chem.Soc. 97, 4768 (1975).
152. J.K.Kochi, J.Am.Chem.Soc. 87, 2500 (1965).
153. J.K.Kochi, J.Org.Chem. 30, 3265 (1965).
154. R.D.Stolow und T.W.Giants, J.Am.Chem.Soc. 93, 3536 (1971).
155. K.B.Becker, M.Geisel, C.A.Grob und F.Kuhnen, Synthesis 1973, 493.
156. H.Nozaki, T.Aratani, T.Toraya und R.Noyari, Tetrahedron 27, 905 (1971).
157. A.W.Langer, Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds, Advances in Chemistry Series, No. 130, Am.Chem.Soc., Washington D.C., 1974.
158. D.Seebach et al., Helv.Chim.Acta 60, 301 (1977).
159. K.Mislow und J.G.Berger, J.Am.Chem.Soc. 84, 1956 (1962).
160. P.D.Bartlett und B.E.Tate, J.Am.Chem.Soc. 78, 2473 (1956).
161. P.D.Bartlett und B.E.Tate, J.Am.Chem.Soc. 83, 4427 (1961).
162. K.Alder und H.F.Rickert, Liebigs Ann.Chem. 543, 1 (1940).

163. C.J.Norton, Dissertation, Univ. Harvard 1955.
164. J.D.Roberts, E.R.Trumball, W.Bennett und R.Armstrong, J.Am.Chem.Soc. 72, 3116 (1950).
165. H.C.Brown und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 81, 5832 (1959).
166. H.C.Brown, Hydroboration, W.A.Benjamin Inc., New York 1962.
167. J.Cristol und P.K.Freeman, J.Am.Chem.Soc. 83, 4427 (1961).
168. J.B.Lambert und H.W.Mark, J.Am.Chem.Soc. 100, 2501 (1978).
169. H.Adkins und R.C.Franklin, J.Am.Chem.Soc. 63, 2381 (1941).
170. H.C.Brown und C.P.Garg, J.Am.Chem.Soc. 83, 2951 (1961).
171. P.T.Lansbury und E.J.Nienhouse, Chem.Comm. 1966, 273.
172. G.I.Poos, G.E.Arth, R.E.Beyler und L.H.Sarett, J.Am.Chem. Soc. 75, 422 (1953).
173. J.C.Collins und W.W.Hess, Org.Synth. 52, 5 (1972).
174. G.Zweifel und H.C.Brown, J.Am.Chem.Soc. 86, 393 (1964).
175. G.Zweifel und H.C.Brown, Org.Synth. 52, 59 (1972).
176. H.C.Brown und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 83, 486 (1961).
177. H.C.Brown, N.R.Ayyangar und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 86, 397 (1964).
178. H.C.Brown, N.R.Ayyangar und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 86, 1071 (1964).
179. G.Zweifel, N.R.Ayyangar, T.Munekata und H.C.Brown, J.Am. Chem.Soc. 86, 1076 (1964).
180. H.C.Brown und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 83, 486 (1961).
181. H.C.Brown, Organic Syntheses via Boranes, J.Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1975.
182. E.J.Corey und J.W.Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647.
183. J.A.Berson und S.Suzuki, J.Am.Chem.Soc. 81, 4088 (1959).
184. D.J.Sandman und K.Mislow, J.Org.Chem. 33, 2924 (1968).
185. C.S.Pak, Dissertation, Univ. of Nevada, Reno 1977.
186. H.C.Brown und B.C.Subba Rao, J.Org.Chem. 22, 1135 (1957).
187. G.Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. I, S. 687, Stuttgart 1960.
188. H.Krieger, Ann.Acad.Sci.Fenn. A, II, 109 (1961).
189. J.Heinwald, J.K.Crandall und P.G.Cassman, Tetrahedron 18, 815 (1962).

190. H.Toivonen, Suomen Kemistilehti 29B, 146 (1956).
191. H.Toivonen, Suomen Kemistilehti 31B, 354 (1958).
192. J.G.Dinwiddie und S.P.McManus, J.Chem.Soc. 30, 766 (1965).
193. R.E.Lidov, US-Pat. 2 635 979 (21. Apr. 1953) [Chem.Abstr. 47, P 6596g (1953)].
194. S.J.Cristol, R.P.Micheli, G.A.Lee und J.E.Rogers, J.Org. Chem. 40, 2179 (1975).
195. P.Laszlo und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 86, 1171 (1964).
196. L.Pfaundler, Liebigs Ann.Chem. 115, 29 (1860).
197. J.Bredt, Liebigs Ann.Chem. 314, 384 (1901).
198. H.Meerwein und R.Wortman, Liebigs Ann.Chem. 435, 192 (1924).
199. J.Houben und E.Pfankuch, Liebigs Ann.Chem. 489, 204 (1931).
200. J.Houben und E.Pfankuch, Liebigs Ann.Chem. 501, 219 (1933).
201. W.Hahn und R.Stroh in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. V/3, S.901, Thieme, Stuttgart 1962.
202. M.S.Newman und L.L.Wood, J.Am.Chem.Soc. 81, 4300 (1959).
203. M.S.Newman, J.Org.Chem. 34, 741 (1969).
204. G.A.Olah und P.v.R.Schleyer, Carbonium Ions, Interscience, New York, London, Sydney 1968-1976.
205. R.N.Mc Donald und R.N.Steppel, J.Am.Chem.Soc. 92, 5664 (1970).
206. E.Ott, Org.Synth., Coll.Vol. II, 529 (1943).
207. W.V.Volland, E.R.Davidson und W.T.Borden, J.Am.Chem.Soc. 101, 533 (1979).
208. R.L.Viavattene, F.D.Greene, L.D.Cheung, R.Majeste und L.M.Trefonas, J.Am.Chem.Soc. 96, 4342 (1974).
209. K.B.Wiberg, M.Matturro und R.Adams, J.Am.Chem.Soc. 103, 1600 (1981).
210. R.Greenhouse, W.T.Borden, R.Ravindranathan, K.Hirotsu und J.Clardy, J.Am.Chem.Soc. 99, 6955 (1977).
211. G.Wipff und K.Morokuma, Tetrahedron Lett. 1980, 4445.
212. S.W.Benson ⁹³, S. 179.
213. G.Szeimies, Chimia 35, 243 (1981).

214. J.C.Stowell, Carbanions in Organic Chemistry, J.Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1979, S.11.
215. J.R.Edman und H.E.Simmons, J.Org.Chem. 33, 3808 (1968).
216. R.Huisgen, Angew.Chem. 82, 783 (1970).
217. G.Wittig, Org.Synth., Coll.Vol. IV, 964 (1963).
218. R.W.La Rochelle und B.M.Trost, J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1970, 1353.
219. R.Bloch und J.M.Denis, Angew.Chem. 92, 969 (1980).
220. T.T.Coburn und W.M.Jones, J.Am.Chem.Soc. 96, 5218 (1974).
221. D.L.Longone und D.M.Stehouwer, Tetrahedron Lett. 1970, 1017.
222. R.Breslow, G.Ryan und J.T.Groves, J.Am.Chem.Soc. 92, 988 (1970).
223. B.J.Wakefield ⁷⁸, S. 26.
224. S.Raucher und G.A.Koolpe, J.Org.Chem. 43, 3795 (1978).
225. E.Breitmaier und W.Voelter ¹⁴⁹, S. 198.
226. L.Fieser und M.Fieser ⁷³, S. 342 und dort zitierte Lit.
227. P.S.Anderson, M.E.Christy, C.D.Colton und K.L.Shepard, J.Org.Chem. 43, 3719 (1978).
228. P.S.Anderson, M.E.Christy, C.D.Colton, W.Halczenko, G.S.Ponticello und K.L.Shepard, J.Org.Chem. 44, 1519 (1979).
229. P.Warner und R.La Rose, Tetrahedron Lett. 1972, 2141.
230. K.B.Wiberg und G.J.Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1969, 317.
231. P.G.Gassman, A.Topp und J.W.Keller, Tetrahedron Lett. 1969, 1093.
232. K.B.Wiberg, E.C.Lupton, Jr., und G.J.Burgmaier, J.Am.Chem. Soc. 91, 3372 (1969).
233. K.B.Wiberg und G.J.Burgmaier, J.Am.Chem.Soc. 94, 7396 (1972).
234. K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, K.Shen, S.J.La Placa, W.C.Hamilton und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 94, 7402 (1972).
235. D.H.Aue und R.N.Reynolds, J.Org.Chem. 39, 2315 (1974).
236. K.Mlinarić-Majerski und Z.Majerski, J.Am.Chem.Soc. 102, 1418 (1980).
237. D.P.G.Hamon und V.C.Trenerry, J.Am.Chem.Soc. 103, 4962 (1981).

238. P.G.Gassman und G.S.Proehl, J.Am.Chem.Soc. 102, 6862 (1980).
239. K.B.Wiberg, noch unveröffentlicht.
240. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 773 (1972).
241. W.D.Stohrer und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 94, 779 (1972).
242. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 4391 (1972).
243. J.J.Dannenberg und I.M.Prociy, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1973, 291.
244. E.M.Engler, J.D.Andose und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 95, 8005 (1973).
245. M.C.Herr, Tetrahedron 33, 1897 (1977).
246. P.Chakrabarti, P.Seiler, J.D.Dunitz, A.-D.Schlüter und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 103, 7378 (1981).
247. G.Seybold und U.Jersak, Chem.Ber. 110, 1239 (1977).
248. A.Schlosser, Dissertation, Univ. München 1976.
249. D.J.Trecker und J.P.Henry, J.Am.Chem.Soc. 85, 3205 (1963).
250. S.J.Cristol, G.D.Brindell und J.A.Reeder, J.Am.Chem.Soc. 80, 635 (1958).
251. I.Tabushi, K.Yamamura und Z.Yoshida, J.Am.Chem.Soc. 94, 787 (1972).
252. H.-D.Martin, C.Heller, E.Haselbach und Z.Lanyjova, Helv. Chim.Acta 57, 465 (1974).
253. E.Haselbach und H.-D.Martin, Helv.Chim.Acta 57, 472 (1974).
254. C.D.Smith, J.Am.Chem.Soc. 88, 4273 (1966).
255. H.Prinzbach, R.Fuchs, R.Kitzing und H.Achenbach, Angew. Chem. 80, 699 (1968).
256. H.Prinzbach und J.Rivier, Angew.Chem. 79, 1102 (1967).
257. H.Prinzbach, M.Arguelles, P.Vogel und W.Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967).
258. H.Prinzbach, H.A.Kinsky, R.Kitzing und G.Kaupp, unver-
öffentlicht ²⁶⁰.
259. N.Rieber, J.Alberts, J.A.Lipsky und D.M.Lemal, J.Am.Chem. Soc. 91, 5668 (1969).
260. G.Kaupp und H.Prinzbach, Chem.Ber. 104, 182 (1971).

261. H.Prinzbach, Pure Appl.Chem. 16, 17 (1968).
262. E.F.Ullman, Chem.Ind. (London) 1958, 1173.
263. A.T.Blomquist und Y.C.Meinwald, J.Am.Chem.Soc. 81, 667 (1959).
264. H.K.Hall, J.Org.Chem. 25, 42 (1960).
265. R.C.Cookson, J.Dance und J.Hudec, J.Chem.Soc. 1964, 5614.
266. H.Tanida und T.Tsushima, Tetrahedron Lett. 1972, 395.
267. H.Tanida, H.Tsushima und Y.Terui, Tetrahedron Lett. 1972, 399.
268. W.Friedrichsen, E.Büldt und R.Schmidt, Tetrahedron Lett. 1975, 1137.
269. E.Büldt, I.Debärdemaeker und W.Friedrichsen, Tetrahedron 36, 267 (1980).
270. K.Hartke, T.Kissel, J.Quante und G.Henssen, Angew.Chem. 90, 1016 (1978).
271. J.Becherer, N.Hauel und R.W.Hoffmann, Liebigs Ann.Chem. 1978, 312.
272. M.S.Raasch, US-Pat. 3 406 184 (15. Okt. 1968) [Chem.Abstr. 70, P 11225y (1968)].
273. K.Itoh, Fundam.Res.Homogeneous Catal. 3, 865 (1979).
274. J.R.Wiseman, J.Am.Chem.Soc. 89, 5966 (1967).
275. J.R.Wiseman und W.A.Pletcher, J.Am.Chem.Soc. 92, 956 (1970).
276. A.Greenberg und J.F.Liebman, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
277. J.A.Marshall und H.Faubl, J.Am.Chem.Soc. 89, 5965 (1967).
278. J.A.Marshall und H.Faubl, J.Am.Chem.Soc. 92, 948 (1970).
279. M.Kim und J.D.White, J.Am.Chem.Soc. 99, 1172 (1977).
280. K.B.Becker und R.W.Pfluger, Tetrahedron Lett. 1979, 3713.
281. K.B.Becker, Helv.Chim.Acta 60, 81 (1977).
282. K.J.Shea und S.Wise, J.Am.Chem.Soc. 100, 6519 (1978).
283. K.J.Shea und S.Wise, Tetrahedron Lett. 1979, 1011.
284. C.B.Quinn und J.R.Wiseman, J.Am.Chem.Soc. 95, 1342 (1973).
285. C.B.Quinn und J.R.Wiseman, J.Am.Chem.Soc. 95, 6120 (1973).
286. H.O.Krabbenhoft, J.R.Wiseman und C.B.Quinn, J.Am.Chem.Soc. 96, 258 (1974).

287. P.M.Lesko und R.B.Turner, J.Am.Chem.Soc. 90, 6888 (1968).
288. N.Takaishi, Y.Fujikura, Y.Inamoto, H.Ikeda und K.Aigami, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1975, 372.
289. Y.Fujikura, Y.Inamoto, N.Takaishi, H.Ikeda und K.Aigami, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 2133.
290. Siehe z. B.: L.P.Hammett, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms, 2.Aufl., S.91, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.
291. T.Sasaki, K.Kanematsu, I.Ando und O.Yamashita, J.Am.Chem.Soc. 99, 871 (1977).
292. J.G.Traynham, J.Org.Chem. 25, 833 (1960).
293. G.Wittig und G.Klumpp, Tetrahedron Lett. 1963, 607.
294. B.R.Ortiz de Montellano, B.A.Loving, I.C.Shields und P.D.Gardner, J.Am.Chem.Soc. 89, 3365 (1967).
295. M.N.Paddon-Row, D.N.Butler und R.N.Warrener, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976, 741.
296. J.D.White und G.L.Larson, J.Org.Chem. 43, 4555 (1978).
297. J.Harnisch und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 247.
298. K.Tori, K.Kitahonoki, Y.Takano, H.Tanida und T.Tsuji, Tetrahedron Lett. 1964, 559.
299. W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. I/2, S.765, Thieme, Stuttgart 1959.
300. J.A.Riddick und W.B.Bunger in Techniques of Chemistry (A.Weissberger), 3.Aufl., Bd. II, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.
301. H.Gilman und F.K.Cartledge, J.Organomet.Chem. 2, 447 (1964).
302. R.R.Turner, A.C.Altenu und T.C.Cheng, Analyt.Chem. 42, 1835 (1970).
303. Otto und v.Gruber, Liebigs Ann.Chem. 142, 98 (1867).
304. W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merritt, J.Am.Chem.Soc. 83, 2019 (1961).
305. S.J.Cristol und P.K.Freeman, J.Am.Chem.Soc. 83, 4427 (1961).
306. R.T.Hawkins, R.S.Hsu und S.G.Wood, J.Org.Chem. 43, 4648 (1978).

307. K.Tori, K.Kitahonoki, Y.Takano, H.Tanida und T.Tsuji,
Tetrahedron Lett. 1964, 559.
308. K.Tori, Y.Hata, R.Muneyuki, Y.Takano, T.Tsuji und H.Tanida,
Can.J.Chem. 42, 926 (1964).

Lebenslauf

Geburtsdatum: 21. Mai 1954

Geburtsort: München

Eltern: Dr.med.Otto Baumgärtel, Arzt für Allgemeinmedizin
Marianne Baumgärtel, geb. Käß

Schulbesuch: 1960-1964 Städt. Volksschule an der Schwanthalerstraße, München
1964-1973 Theresiengymnasium, München
Mai 1973 Abitur

Studium: 1973/74 - Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
1977/78
1973/74 - Studium der Kunstgeschichte, Archäologie und Geschichtlichen Hilfswissenschaften an der Universität München
1978
Mai 1976 Diplomchemiker-Vorprüfung
Mai 1978 Mündliche Diplomprüfung
Juni-Okt. Anfertigung einer Diplomarbeit unter
1978 Anleitung von Prof.Dr.G.Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München
Nov. 1978 Anfertigung einer Doktorarbeit unter
- Dez. 1981 Anleitung von Prof.Dr.G.Szeimies, Universität München

Beruflicher seit Vollbeschäftigte wiss. Hilfskraft im
Werdegang: Nov. 1978 Praktikum für Mediziner, in den organisch-chemischen Grundpraktika I und II und im organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum am Institut für Organische Chemie der Universität München

